

ANNALEN  
DER  
PHYSIK  
UND  
CHEMIE.



DRITTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

von

J. C. POGGENDORFF.

—  
VIERZEHNTER BAND.

---

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

---

LEIPZIG, 1849.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ИЗДАНИЕ  
БАНКА  
РУССКОЙ ПРИЧАСТИ

СИМФОНИЯ

СИМФОНИЯ

СИМФОНИЯ

СИМФОНИЯ

СИМФОНИЯ

СИМФОНИЯ

ANNALEN  
DER  
PHYSIK UND CHEMIE.

B A N D LXXIV.

ИЗДАНИЯ  
ФИЗИКИ И ГИДРОГИДАНИЯ

изданы в 1888 г.

ANNALEN  
DER  
PHYSIK  
UND  
CHEMIE.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

von

J. C. POGGENDORFF.

VIER UND SIEBZIGSTER BAND.  
DER GANZEN FOLGE HUNDERT FUNFZIGSTER.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1849.  
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.



ИЗДАНИЯ

1850

ИЗДАНИЯ

1850

СОДЕРЖАНИЕ

АКАДЕМИЧЕСКИЕ ИЗДАНИЯ

1850

УЧЕБНИКИ И ДРУГИЕ

УЧЕБНИКИ И ДРУГИЕ

УЧЕБНИКИ И ДРУГИЕ

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ

ФИЛОСОФИЯ

ПОЛИТИЧЕСКАЯ И ДРУГИЕ

1850

# In h a l t

des Bandes LXXIV der Annalen der Physik und Chemie.

## Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber die Doppelbrechung der strahlenden Wärme; von H. Knoblauch.	1
II. Ueber die Beugung der strahlenden Wärme; von Demselben.	9
III. Ueber die Pseudomorphosen des Fahlerzes; von O. Volger.	25
IV. Ueber das Meteoreisen von Seelägen bei Schwiebus; von W. G. Schneider.	57
V. Chemische Zerlegung der Meteoreisenmasse von Seelägen; von A. Duflos.	61
VI. Ueber Kupfersereisencyanür und Kaliumkupfersereisencyanür; von C. Rammelsberg.	65
VII. Ueber ein neues Zersetzungssproduct des Harnstoffs; von G. Wiedemann.	67
VIII. Ueber das specifische Gewicht der Pelopsäure; von H. Rose.	85
IX. Ueber die Krystallisation des Schwefels; von L. Pasteur.	94
X. Beiträge zur Kenntniß der Eisenhohofenschlacken; von C. Rammelsberg.	95
XI. Ueber die salpetrichtsauren Salze; von N. W. Fischer.	115
XII. Beiträge zur Kenntniß des Kreatins und Kreatinins; von W. Heintz.	125
XIII. Ueber die magnetische Circularpolarisation; von Bertin.	143
XIV. Ueber die Haidinger'schen Farbenbüschel; von J. Jamin.	145
XV. Ueber die Diffusion der Wärme; von F. de la Provostaye und P. Desains.	147

## VIII

	Seite
XVI. Ueber das Gleichgewicht der homogenen starren Körper; von W. Wertheim. . . . .	150
XVII. Ueber den Gebrauch der Gutta Percha als Elektricitäts-Isolator; von M. Faraday. . . . .	154
Zusatz. . . . .	157
XVIII. Cylindrische Schneemassen auf den Orkney-Inseln. . . . .	160

*(Geschlossen am 3. Mai 1848.)*

## Zweites Stück.

I. Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch Reflexion; von H. Knoblauch. . . . .	161
II. Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch einfache Bre- chung von Demselben. . . . .	170
III. Ueber die Polarisation der strahlenden Wärme durch Doppelbre- chung; von Demselben. . . . .	177
IV. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der krystallirten Substanzen; von H. de Senarmont. (Erste Abhandlung.) . . . . .	190
V. Bestimmung des Gewichts eines Liters Luft und der Dichtigkeit des Quecksilbers; von V. Regnault. . . . .	202
VI. Ueber die Vertheilung des Magnetismus im Magneten; von R. van Rees. (Zweite Abtheilung.) . . . . .	213
Zusatz des Herausgebers. . . . .	230
VII. Nachweis, daß in den elektrischen Polen des Boracits und Tita- nits, sowohl während ununterbrochen steigender als sinkender Tem- peratur ein Wechsel der Elektricitäten stattfindet; von W. Hankel. .	231
VIII. Eine magnetische Beobachtung; von J. C. Poggendorff. .	240
IX. Ueber die Rolle, welche der Sauerstoff in der Grove'schen Gas- säule spielt; von C. F. Schoenbein. . . . .	241
X. Ueber die Reflexion des Lichts von durchsichtigen Substanzen; von J. Jamin. . . . .	248
XI. Ueber die Polythionsäure; von F. Kefslar. . . . .	249
XII. Ueber einige dithionigsäure Salze; von Demselben. . . . .	274
XIII. Metalle im Menschenblut; von E. Millon. . . . .	284
XIV. Ueber das specifische Gewicht der Tantalsäure; von H. Rose. .	285

## IX

	Seite
XV. Ueber die chemische Zusammensetzung des Magnetkieses; von G. Rose.	291
XVI. Versuche zur Darstellung von Manganoxydsalzen; von R. Herrmann.	303
XVII. Ueber die Trennung der Alkalien von der Magnesia durch kohlensaures Silberoxyd; von F. Sonnenschein.	313
XVIII. Ueber die chemische Zusammensetzung des Chioliths; von C. Rammelsberg.	314
XIX. Ueber die grosse Verbreitung des Platins und sein Vorkommen in allen güldischen Silbermünzen; von Pettenkofer.	316
XX. Notizen.	320

*(Geschlossen am 6. Juni 1848.)*

## Drittes Stück.

I. Ueber Intensitätsbestimmung der magnetischen und diamagnetischen Kräfte, von Plücker.	321
II. Ueber elektrische Flammenwirkung; von R. van Rees.	379
III. Ueber die Wirkung des freien Sauerstoffs in der galvanischen Kette; von W. Beetz.	381
IV. Ueber die Longitudinalstreifen im Sonnenspectrum; von H. Knothblau.	389
V. Fortgesetzte magnetische Versuche; von P. W. Haecker	394
VI. Untersuchung über die latente Schmelzwärme; von C C Person.	409
VII. Ueber das spezifische Gewicht der Thonerde, Beryllerde, Magnesia und des Eisenoxyds; von H. Rose.	429
VIII. Ueber die Krystallform des Zinks; von J. Nickles	441
IX. Ueber die chemische Zusammensetzung des Meteoreisens von Seelägen; von C. Rammelsberg.	442
X. Ueber die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit dem Manganoxydul; von W. Heintz.	449
XI. Ueber das Wesen der braunen Farbe; von E. Brücke.	461
XII. Das Barometer von Lefranc.	462
XIII. Artesische Brunnen zu Venedig	464

*(Geschlossen am 15. Juli 1848.)*

## Viertes Stück.

	Seite
I. Ueber die Anker der Elektro-Magnete; von J. Dub.	465
II. Nachtrag zum Dellmann'schen Elektrometer; von R. Kohlrausch.	499
III. Untersuchung über die latente Schmelzwärme; von C. C. Person (Schluss).	509
IV. Ueber die Farben der Metalle; von J. Jamin.	528
V. Ueber die Reflexion des Lichts an einem opaken Körper, beson- ders einem Metalle; von A. Cauchy.	543
VI. Ueber das Vorkommen des vanadinsauren Kupfers und des Mangan- kupfers bei Friedrichsrode am Thüringer Wald; von H. Credner.	546
VII. Ueber das Mangankupfererz von Friedrichsrode; Zusatz zu der vorhergehenden Abhandlung; von C. Rammelsberg.	559
VIII. Ueber die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie; von H. Rose.	562
IX. Die elektrische Flammenwirkung; von P. Rieß.	580
X. Ueber die Aufeinandersfolge der Farben in den Newton'schen Ringen; von E. Brücke.	582
XI. Ueber die Färbung des Wismuths auf galvanischem Wege; von J. C. Poggendorff.	586
XII. Das Wheatstone'sche Chronoskop, verbessert von Hipp.	589
XIII. Ueber Dolomit; von A. v. Morlot.	591
Physikalische Preisfrage der K. Academie zu Wien.	597
Berzelius's Tod.	598

(Geschlossen am 6. Septbr. 1848.)

---

### Nachweis zu den Kupfertafeln.

---

Taf. I. — Schneider, S. 58.

Taf. II. — Regnault, Fig. 1, S. 210; — Van Rees, Fig. 2, S. 222;  
Fig. 3 und 4, S. 223; Fig. 5, S. 225; Fig. 6, S. 226. — Hankel, Fig. 7,  
S. 232; Fig. 8, S. 238. — Person, Fig. 9 und 10, S. 411; Fig. 11, S. 411;  
Fig. 12 und 13, S. 419; Fig. 14, S. 420; Fig. 15, 16 und 17, S. 521.

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXIV.

I. *Ueber die Doppelbrechung der strahlenden Wärme;* von H. Knoblauch. (Vorgetragen in der physikalischen Gesellschaft zu Berlin, am 23. Juli 1847.)

Bei den Untersuchungen, welche Bérard über die Temperatur der verschiedenen Theile des Sonnenspectrums anstellte, fand er, dass die Wärmeverhältnisse in den beiden Bildern, welche ein Kalkspathprisma erzeugt, dieselben wären, woraus er schloß, *dass die Wärmestrahlen, eben sowohl wie die Lichtstrahlen, der Doppelbrechung unterworfen seyen*<sup>1)</sup>.

Mehr als zwanzig Jahre später sind Forbes<sup>2)</sup> und Meltoni<sup>3)</sup> auf einem indirekteren Wege wieder auf diese Erscheinung durch die Beobachtung geführt worden, dass optisch doppelbrechende Körper, z. B. ein Glimmerblatt, die Polarisation der Wärmestrahlen in einem gewissen Sinne aufzuheben vermöchten.

Im vergangenen Sommer, 1847, habe ich selbst in Bezug auf die *Doppelbrechung der Wärmestrahlen* einige neue Versuche angestellt, welche mir zur vollständigen Kenntniß derselben nicht unwichtig zu seyn schienen.

Es kann mir zunächst darauf an, sie *auf die einfachste Weise* darzustellen, und ich untersuchte daher, ob es möglich seyn würde, durch einen Kalkspath in seiner *natürlichen*

1) 1812. *Mém. de phys. et de chim. de la société d'Arcueil*, T. III, p. 24. — Gilb. Ann., Bd. 46, S. 382, 383.

2) 1835. *Lond. and Edinb. philos. Magaz. and Journ. of Sc.* Vol. VI, p. 289, 371 (Vol. VIII, p. 428), Vol. XIII, p. 106. — Poggendorff's Annalen, Bd. 35, S. 556; Bd. 45, S. 75.

3) 1837. *Annal. de chim. et de phys.*, T. LXV, p. 50. — 1838. Poggendorff's Annalen, Bd. 43, S. 270 ff.

chen Gestalt die von einer Wärmequelle ausgehenden Strahlen so zu zerlegen, daß ein hinter dem Krystall vorüber geführtes Thermoskop zwei vollkommen von einander getrennte Wärmewirkungen anzeigte.

Nachdem weder ein weifsglühender Platindraht, noch andere irdische Wärmequellen in einer Form, wie sie für den gedachten Zweck geeignet zu seyn schienen, zu dem gewünschten Resultate geführt hatten, bediente ich mich der Sonnenwärme, welche den doppelten Vortheil einer grösseren Intensität und des Parallelismus ihrer Strahlen darbot.

Sowohl bei den vorliegenden, als bei den später mitzutheilenden Beobachtungen war es unumgänglich, die Wärmestrahlen stets in derselben Richtung zu erhalten, und der störende Einfluß des veränderten Standes der Sonne wurde daher durch Anwendung eines August'schen Heliostaten<sup>1)</sup> aufgehoben. Dieses Instrument, welches sich durch seine Einfachheit empfiehlt, besteht, dem Princip nach, in einem Spiegel, welcher sich in 48 Stunden einmal um seine Axe, die der Erdaxe parallel ist, dreht. Zu seiner Aufstellung ist also nur erforderlich, die Axe des Spiegels in die Ebene des astronomischen Meridians zu bringen, und ihr in dieser die von der geographischen Breite des Ortes abhängige Lage, z. B. für Berlin eine Neigung von 52°,5 gegen den Horizont zu geben. Die Drehung geschieht alsdann vermittelst eines Uhrwerkes, auf welches die Axe aufgesetzt ist.

Gegen Erschütterungen und andere fremde Einflüsse war das Instrument dadurch möglichst gesichert, daß es auf einer Marmorplatte ruhte, welche an der Mauer des Hauses befestigt war. — Um seine Einstellung mit hinreichender Genauigkeit ausführen zu können, hatte ich an den betreffenden Stellen Mikrometerschrauben anbringen lassen. Ueberhaupt waren alle Theile dieses Apparats, welcher meines Wissens bisher nur in unvollkommenen Modellen existirt

1) E. G. Fischer's Lehrbuch der mechanischen Naturlehre; neu bearbeitet von E. F. August. Vierte Auflage. Berlin 1840. Bd. 2, S. 340.

hat, mit großer Sorgfalt in der Werkstatt der HH. Bötticher und Halske in Berlin angefertigt worden<sup>1)</sup>).

Die vom Heliostatenspiegel reflectirten Wärmestrahlen traten 1,5 Fuß von diesem, durch ein Paar paralleler Stahlschneiden von 3<sup>cm</sup>,2 Länge in ein dunkles Zimmer, wo sie durch einen zweiten Spalt gleicher Art hindurchgingen, welcher, 10 Zoll von dem ersten entfernt, ebenfalls vertical und jenem vollkommen parallel aufgestellt war. 0,5 Zoll hinter dem zweiten Schnitt befand sich ein 2<sup>cm</sup>,05 dicker Kalkspath, auf dessen natürliche Rhombenfläche von 3<sup>cm</sup>,2 und 2<sup>cm</sup>,75 Seite die Wärmestrahlen auffielen. — Der Zweck der Stahlschneiden war, den zum Krystall gelangenden Strahlen eine so geringe horizontale Ausdehnung zu geben, daß sie nach ihrem Durchgange durch denselben zwei, von einander völlig getrennte Strahlengruppen bildeten. Durch einen Spalt wäre dies, bei der Ausdehnung der Sonnenscheibe, nur sehr unvollkommen zu erreichen gewesen. Aufserdem erforderte die Sicherheit des Versuchs, alle Theile des Apparats durch Metallschirme gegen fremdartige Einflüsse zu schützen, was bei einem Zusammendrängen derselben, namentlich gegen das Fenster hin, kaum möglich gewesen wäre.

Zur Messung der Wärmewirkungen hinter dem Kalkspath diente eine aus 15 Paaren von Wismuth- und Antimonstäben bestehende *Thermosäule*, deren 2<sup>cm</sup>,9 lange und 1<sup>mm</sup> dicke Elemente in einer verticalen Ebene aneinandergefügt und so zugeschrägt sind, daß die aus der Messingfassung hervorragenden Enden eine einzige, 2<sup>cm</sup>,7 lange, gerade Linie von 0<sup>mm</sup>,26 Breite darstellen. Nur diese Kante ist mit Ruß überzogen, und bildet (da alles Uebrige sorgfältig verdeckt ist) den einzigen wirksamen Theil des Instruments.

Der mit der Säule verbundene *Multiplicator*, dessen

1) Von den Dimensionen des Instruments wird man ungefähr eine Vorstellung erhalten, wenn ich anführe, daß die Höhe des ganzen Heliostaten etwa 23<sup>cm</sup>,5 betrug, und daß die Oberfläche des 2<sup>mm</sup> dicken Stahlspiegels ein Rechteck von 6<sup>cm</sup>,06 und 2<sup>cm</sup>,9 Seite bildete.

äußere Einrichtung bereits früher<sup>1)</sup> beschrieben ist, enthält 200, etwa 9<sup>mm</sup> lange Windungen von galvanisch niedergeschlagenem, 1<sup>mm</sup>,15 dickem und 38<sup>mm</sup>,98 langem Kupferdraht. Die astatiche, durch einen feinen Silbersaden verbundene Doppelnadel hat, um hinreichend leicht zu seyn, bei einem mittleren Durchmesser von 0<sup>mm</sup>,9, nur 4<sup>mm</sup>,2 Länge, und schwingt nicht, wie bei früheren Versuchen, über einer Metallplatte, sondern über einer, mit der Gradtheilung versehenen Papierscheibe, auf deren Nullpunkt sie sich mit Genauigkeit einstellen lässt. Der von der Thermosäule ausgehende elektrische Strom wurde so geleitet, daß er einfach die ganze Länge des Drahtes durchlief, eine Anordnung, welche unter den gedachten Verhältnissen das Maximum der Wirkung hervorbrachte. — Die Sicherheit der Angaben wurde dadurch erhöht, daß man (neben den früher mitgetheilten Vorsichtsmaßregeln) das Galvanometer mit einem cylindrischen Pappschirm umgab, welcher den störenden Einfluß der Nähe des Beobachters aufhob, während sein verschiebbarer horizontaler Schlitz das Ablesen der Stellung der Nadel gestattete. Das Instrument war von oben durch eine Argand'sche Lampe beleuchtet.

Wurde nun die lineare Thermokette, 1,5 Zoll hinter dem Kalkspath, auf den die Wärmestrahlen in bezeichnetter Weise senkrecht auffielen, in horizontaler Richtung mittelst einer Mikrometerschraube langsam vorübergerückt, so zeigte sich eine Ablenkung der Multiplicatornadel um 20°,5, darauf ein Rückgang derselben auf 5°, und sodann ein abermaliges Abweichen um 20°,75. Das Instrument gab also zwei, durch eine Temperaturerniedrigung getrennte Wärmewirkungen an.

Dieselbe Erscheinung wiederholte sich, so oft ich den Versuch anstellen möchte. *Die Doppelbrechung der Wärme war also in ihrer einfachsten Form auf eine uns zweideutige Weise dargethan.*

Es fragte sich, wie sich die beiden so eben nachgewiesenen „Wärmebilder“ — um mich, der Kürze wegen, die-

1) 1846. Poggendorff's Annalen, Bd. 70, S. 207 ff.

ses der Optik entlehnten Ausdrucks zu bedienen — bei einer *Drehung des Kalkspaths* in ihrer Stellung zu einander verhalten würden.

Ich versah daher den Krystall mit einer Vorrichtung, durch welche er sich in einer, gegen die Wärmestrahlen senkrechten Ebene umdrehen liefs, und brachte eine Kreistheilung an, um den Werth dieser Drehung bestimmen zu können.

Aenderte sich nun die Entfernung der Bilder von einander, so musste dies an dem Abstande ihrer äufsersten Gränzen erkannt werden können. Diese zu bestimmen, liefs ich das lineare Thermoskop durch die Mikrometerschraube behutsam in die Wärmestrahlen einrücken, während ich selbst die Galvanometernadel beobachtete. In demselben Augenblick, in welchem diese ihre Gleichgewichtslage verliess, war die Säule in die Wärmewirkung eingetreten. Ich bemerkte ihren Standpunkt an einer horizontalen Theilung. Er bezeichnete mir die äufserste Gränze des einen Wärmebildes. So sicher der Augenblick zu bestimmen ist, in welchem die Nadel sich zu bewegen beginnt, so unsicher ist ihr Uebergang aus der Bewegung in Ruhe. Ich verfuhr daher zur Ermittlung der entgegengesetzten Gränze des andern Bildes so, dass ich die Thermosäule durch die ganze Ausbreitung der Wärmestrahlen hindurchrückte, und sie erst, nachdem die Multiplicatornadel ihre ursprüngliche Stellung wieder eingenommen hatte, von der andern Seite in die Wärmestrahlen einführte. Die Nadel wurde alsdann auf's Neue abgelenkt, und man beobachtete abermals die Stellung der Säule, bei der diese Abweichung eintrat. Die Entfernung der im ersten und zweiten Falle bezeichneten Punkte mafs den Abstand der äufsersten Gränzen der beiden Wärmebilder. Da seine Werthe zur Beantwortung der aufgestellten Frage hinreichten, so war man unbekümmert, um wie viel sich die inneren Gränzen jener Bilder gegen einander verschoben, und ob sie in gewissen Fällen übereinander fielen.

Die Beobachtung ergab in der That eine Verschieden-

heit des bezeichneten Abstandes. Er betrug z. B. bei einer Breite des ersten Spalts von 3 Linien und des zweiten von 0,5 Linie unter den gedachten Umständen: 1,23 Linie, wenn der Nullpunkt der Krystallfassung auf  $10^\circ$  stand, und 2,55 Linien, wenn derselbe auf  $100^\circ$  eingestellt, d. h. der Krystall um  $90^\circ$  weiter gedreht worden war.

Die folgende Tabelle enthält außer den angegebenen, auch die bei anderen Stellungen des Kalkspaths ausgeführten Messungen.

Winkel, um welchen der Krystall gedreht worden ist:	0°	10°	20°	40°	70°	90°	100°	110°
Abstand der äußersten Gränzen der beiden Wärmebilder:	1",48	1",23	1",60	1",90	2",18	2",30	2",55	2",20

Ein Vergleich dieser Zahlen lässt überdies deutlich erkennen, dass diejenige Stellung des Krystalls, welcher das Maximum entspricht, um eine Drehung von  $90^\circ$  von derjenigen absteht, welcher das Minimum angehört, oder mit anderen Worten, *dass man den Kalkspath  $90^\circ$  drehen muss, um nach der größten Annäherung der beiden Wärmebilder das weiteste Auseinandertreten derselben herbeizuführen.*

Bei einer näheren Untersuchung derselben zeigt sich, dass das eine Bild bei jeder Drehung des Krystalls eine unveränderte Lage behält, während sich das andere über das feststehende hinwegbewegt. Hat es nämlich bei einer gewissen Stellung auf der einen Seite des unveränderlichen Wärmebildes seine größte Entfernung von diesem erlangt, so fällt es in Folge einer Drehung des Krystalls von  $90^\circ$  mit dem feststehenden in eine verticale Ebene zusammen<sup>1)</sup>), und eine weitere Drehung von  $90^\circ$  lässt es auf der entgegengesetzten Seite desselben in eine gleiche Entfernung treten, wie es zuvor auf der andern Seite gehabt hat. Dreht man den Doppelspath noch um  $90^\circ$ , so findet abermals eine Coincidenz in dem vorigen Sinne statt, und

1) Und zwar in dem Falle, in welchem der durch die stumpfen Winkel gehende Hauptsnitt des Kalkspaths vertical ist.

eine weitere Umdrehung von  $90^\circ$ , welche den Krystall (nach einer Gesammtumdrehung von  $360^\circ$ ) wieder in seine ursprüngliche Lage versetzt, führt natürlich auch das bewegliche Wärmebild in seine anfängliche Stellung zurück.

*Die Wärmestrahlen werden also durch die Doppelbrechung in eine feststehende (»ordentliche«) und eine bewegliche (»außerordentliche«) Strahlengruppe zerlegt.*

Um die *Intensität* der Wärmebilder mit Sicherheit vergleichen zu können, ist es nothwendig, statt des linearen Thermoskops, das nur von einem Theile der Wärmestrahlen getroffen wird, ein solches anzuwenden, welches die ganze Summe der einem Bilde angehörenden Strahlen umfasst. — Zu dem Ende versah ich meine quadratische, früher <sup>1)</sup> beschriebene Thermosäule mit einem Rahmen, an dessen beiden Seiten metallene Deckel angebracht waren, welche, an verticalen Cbarnieren beweglich, so gestellt werden konnten, dass sie die eine Strahlengruppe zurückhielten, die andere aber in ihrer ganzen Ausdehnung zum Instrument gelangen ließen.

Hierbei zeigte sich, dass jedes der beiden Wärmebilder eine Ablenkung von  $9^\circ,5$  am Thermomultiplicator hervorbrachte, ein Beweis, dass beide eine völlig gleiche Intensität hatten.

Liefs man sie gleichzeitig auf die Säule einwirken, so erhielt man eine Abweichung der Galvanometernadel auf  $19^\circ$ , also, wie sie erwarten ließ, einen doppelten Werth <sup>2)</sup> wie zuvor. Diese Angabe blieb innerhalb der Beobachtungs-

1) 1846. Poggendorff's Annalen, Bd. 70, S. 206.

2) Eine specielle Untersuchung meines Thermomultiplicators nach dem Meltoni'schen Verfahren <sup>3)</sup> überzeugte mich, dass die Ablenkungen der Galvanometernadel bis auf  $35^\circ$  den sie hervorbringenden Kräften proportional gesetzt werden konnten, ein Umstand, welcher wahrscheinlich der verhältnismässigen Kleinheit der Nadeln gegen die Länge der Drahtwindungen zuzuschreiben war.

<sup>3)</sup> 1834. Bibl. univ., LV, p. 11, 12. — Ann. de chim. et de phys., LIII, p. 23 bis 30. — Mém. de l'Acad. des Scien., T. XIV, p. 445 ff. — Poggendorff's Annalen, Bd. 35, S. 128 bis 134, Bd. 38, S. 12 (Bd. 56, S. 326).

fehler (in diesem Falle nur Viertelgrade) *constant*, welche Lage auch die beiden Bilder gegen einander haben, d. h. wie man auch den Kalkspath auf die vorerwähnte Weise drehen möchte.

*Alle Erscheinungen der Doppelbrechung finden nicht statt, wenn man die Wärmestrahlen, anstatt sie auf die Rhombenfläche des Kalkspaths auffallen zu lassen, in einer der krystallographischen Axe parallelen Richtung durch denselben hindurchgehen lässt.*

Vertauscht man nämlich den Krystall, welcher seine natürlichen Flächen behalten hatte, mit einem solchen, welcher senkrecht gegen die Axe geschnitten ist, und lässt die Strahlen unter einem rechten Winkel auf die angeschliffenen Flächen gelangen, so nimmt man mit dem linearen Thermoskop nur eine einzige Gruppe von Wärmestrahlen wahr, deren äußerste Gränzen einen unveränderten Abstand von einander haben. Die Ablenkung, welche ich bei einem Krystall der letzteren Art, ebenfalls von 2<sup>cm</sup>,05 Dicke, wie der zuerst beschriebene, an jenem Instrumente erhielt, betrug 36°. Die Ausbreitung der Wärmestrahlen, welche bei jeder Drehung des Kalkspaths um seine Axe dieselbe blieb, belief sich auf 1,18 bis 1,23 Linien.

*Die Gesammtheit der den Krystall durchdringenden Strahlen brachte, bei Anwendung der quadratischen Thermosäule, eine Abweichung der Galvanometernadel auf 19° hervor, also eine Angabe, welche der Wirkung der beiden Wärmebilder im ersten Falle gleich kam.*

Es hat sich also aus den mitgetheilten Untersuchungen ergeben:

1) Dass sich die Doppelbrechung der Wärmestrahlen an einem Kalkspath mit natürlichen Krystallflächen auf die einfachste Weise und zwar so darstellen lässt, dass man zwei vollkommen von einander getrennte Strahlengruppen wahrnimmt, von denen die eine, bei der Drehung des Doppelspaths, eine unveränderte Stellung behält, während sich die andere um sie herumbewegt.

2) Dass diese Erscheinungen bei einem senkrecht gegen

die Axe geschnittenen Krystall für diejenigen Strahlen, welche der Axe parallel sind, nicht stattfinden.

3) Dass die Intensität der beiden, im ersten Falle auftretenden Strahlengruppen dieselbe und ihre Summe gleich der Intensität der Wärmestrahlen ist, welche aus dem senkrecht gegen die Axe geschnittenen Kalkspath von gleicher Dicke auf die bezeichnete Weise austreten.

Bei Gelegenheit der Polarisation der Wärmestrahlen werden wir Veranlassung haben, auf diese Erscheinungen noch einmal zurückzukommen.

## II. Ueber die Beugung der strahlenden Wärme; von H. Knoblauch.

Die Beugung der Wärmestrahlen ist zuerst durch die Beobachtungen *direct* nachgewiesen worden, welche ich im August des Jahres 1846 <sup>1)</sup> veröffentlicht habe.

Eine genauere Untersuchung der dabei stattfindenden *Gesetze* wurde von mir im October 1847 <sup>2)</sup> mitgetheilt.

Aufser einem Experiment von Matteucci <sup>3)</sup> in Betreff der Wärmeinterferenz, welches nach dem Urtheile der mit diesen Untersuchungen vertrauten Physiker keinen Glauben verdient, war bis zum Jahre 1846 selbst keine Beobachtung bekannt, aus der man *indirect* einen Schluss auf die gedachte Erscheinung hätte ziehen können.

1) Die Fortschritte der Physik, dargestellt von der physikal. Gesellschaft zu Berlin, Bericht v. J. 1846, S. 311.

2) Monatsberichte der Berlin. Academie, 1847, October, S. 391 bis 395.

3) 1831. *Biblioth. univers.*, T. L, p. 1. — 1834. T. LVII, 74. — Poggendorff's Annalen, Bd. 27, S. 462. Bd. 35, S. 558.

Ein neuerdings von Fizeau und Foucault<sup>1)</sup> erhaltenes Resultat, nach dem sich innerhalb des geometrischen Schattens eines adiathermanen Körpers eine von zwei Temperaturerniedrigungen eingeschlossene Temperaturerhöhung zeigen soll, würde den vorgedachten unmittelbaren Nachweis der Beugung der Wärmestrahlen auf eine indirekte Weise bestätigen.

Die folgende Darstellung soll die näheren Umstände meiner Versuche angeben, und den bereits bekannten neuen Beobachtungen hinzufügen.

Nachdem ich mich vergebens bemüht hatte, irdischen Wärmequellen von angemessenen Dimensionen, z. B. einem Platindraht, den ich durch einen galvanischen Strom im Glühen erhielt, eine hinreichende Intensität zu geben, sah ich mich genötigt, Sonnenwärme zu meinen Versuchen anzuwenden.

Ich ließ zu dem Ende die durch einen Heliostaten stets in derselben Richtung erhaltenen Sonnenstrahlen durch einen verticalen, von zwei Stahlschneiden gebildeten, 3<sup>mm</sup>, 2 langen Spalt hindurchgehen, der mittelst einer Mikrometer-schraube beliebig erweitert und verengt werden konnte.

Es kam darauf an, die Ausbreitung der Wärmestrahlen, nachdem sie den Spalt durchdrungen hatten, für verschiedene Weiten derselben kennen zu lernen.

Dieses zu ermitteln, rückte ich die oben (S. 3) beschriebene lineare Thermosäule, deren wirksamer Theil nur eine Breite von 0<sup>mm</sup>, 26, d. h. kaum einer Achtellinie hat, in horizontaler Richtung durch die sich hinter dem Schnitt ausbreitenden Wärmestrahlen hindurch. In demselben Augenblick, in welchem die Säule in die Strahlen eintrat, fing die Nadel des mit ihr verbundenen Multiplicators an sich zu bewegen. Ihre Ablenkung stieg, bis das Thermoskop die mittleren Wärmestrahlen erreicht hatte, und verminderte sich sodann, bis dasselbe auf der entgegengesetzten Seite aus der Wärmewirkung austrat. Wegen der bereits früher

1) 1847. *Compt. rend.*, T. XXV, Septbr., p. 450. — Poggend. *Annalen*, Bd. 73, S. 466.

(S. 5) gedachten geringen Sicherheit, mit welcher sich dieser Austritt bestimmen ließ, verfuhr ich auch diesmal bei meinen Messungen so, daß ich zunächst die Stellung der Thermosäule beobachtete, bei welcher die Nadel angefangen hatte, sich zu bewegen, und sie darauf durch die ganze Ausdehnung der Wärmestrahlen hindurchrückte, um sie von der entgegengesetzten Seite abermals in die Strahlen einzuführen. Die Multiplicatornadel wich alsdann von Neuem ab, und man bemerkte wiederum den Stand der Säule, bei dem diese Ablenkung erfolgt war. Die im ersten und zweiten Falle verzeichneten Punkte gaben also die Gränzen der Wärmewirkung an, und ihre Entfernung von einander mafs die Ausbreitung der Wärmestrahlen an der betreffenden Stelle.

Das Rücken der Säule geschah durch eine Mikrometer-schraube, und ihre Stellung wurde an einer horizontalen Scale gemessen, welche bis auf Zehntellinien getheilt war.

Es wurde darauf gesehen, daß das Thermoskop senkrecht gegen die Strahlen und dem Spalt genau parallel, d. h. ebenfalls vertical gerichtet war. Wollte man sich von der richtigen Einstellung desselben überzeugen, so betrachtete man es durch ein Fernrohr, eine Vorsicht, welche nöthig zu seyn schien, damit das Instrument nicht durch das Herantreten des Beobachters afficirt würde. Gegen die Wärmestrahlung des Letzteren war es überdies in allen Fällen durch doppelte Metallschirme geschützt, welche der Säule zu, schwarz überzogen waren, um jeder möglichen Spiegelung nach dieser Seite hin vorzubürgen.

Wurde nun die horizontale Ausbreitung der Wärmestrahlen auf die oben angedeutete Weise gemessen, so ergab sich, daß sie in einer gewissen Entfernung von dem Schnitt, z. B. 6,77 Linien umfaßte, wenn derselbe 4 Linien breit war, 3",13, wenn er eine Breite von  $\frac{1}{4}$  Linie hatte, 5",51, wenn die Schneiden bis auf  $\frac{1}{16}$  Linie geschlossen waren. Die zwischenliegenden Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Beobachtete Ausbreitung der Wärmestrahlen, nachdem sie durch einen Spalt von:  
 4 Linien | 2 Linien | 1 Linie |  $\frac{1}{2}$  Linie |  $\frac{1}{4}$  Linie |  $\frac{1}{8}$  Linie |  $\frac{1}{16}$  Linie  
 hindurchgegangen sind:  
 6",77 | 4",73 | 3",71 | 3",26 | 3",13 | 3",26 | 5",51.

Aus dem Vergleich dieser Werthe geht hervor, dass die Ausbreitung der Wärmestrahlen, welche einen Spalt durchdrungen haben, beim Verengen desselben nur bis zu einer gewissen Gränze vermindert wird, von da an aber beständig zunimmt, bis der Schnitt vollkommen geschlossen ist.

Um nicht über diese Erscheinung durch einen Reflex getäuscht zu werden, welcher etwa an den Stahlschneiden stattfinden konnte, hatte ich diese so scharf als möglich abschleifen lassen, die abgeschrägten Flächen nach dem Innern des Zimmers gekehrt, so dass sie von den einfallenden Wärmestrahlen gar nicht getroffen wurden, und sie so vollkommen geschwärzt, als es sich thun ließ. So oft ich den Versuch mit stets gesteigerter Aufmerksamkeit und Vorsicht wiederholte, fand ich das angeführte Resultat bestätigt, welches sonach nur von einer Beugung der Wärmestrahlen herrühren konnte.

Ich erwartete, bei hinreichender Verengung des Spalts mittelst des hinter ihm fortgerückten Thermoskops abwechselnd wärmere und weniger warme Stellen wahrzunehmen, was ich als einen Beweis der durch Beugung hervorgebrachten Interferenz der Wärme betrachtet haben würde, indefs war es mir nicht möglich, dergleichen Unterschiede mit genügender Sicherheit zu beobachten. Auch nach dem Zwischenstellen einfarbiger Gläser gelang mir dies nicht, wenngleich dadurch meines Erachtens die Differenzen der etwa eintretenden verschiedenen Temperaturen vergrößert werden mussten.

Um die Empfindlichkeit der Instrumente zu steigern, ließ ich mir (in der Werkstatt des Hrn. Kleiner in Berlin) eine Thermosäule aus 40 Paaren von Wismuth- und Antimonstäben (jedes Element von 3<sup>cm</sup>,15 Länge und 1<sup>mm</sup>,1

Dicke) verfertigen, welche, wie bei der 15 paarigen linearen Kette, sämmtlich in einer Ebene liegen, und ebenfalls bis zur Breite einer Achtellinie zugeschrägt sind. Die Länge dieser Säule beträgt 8<sup>m</sup>,75. Als ich dieselbe mit einem Ilgmann'schen Multiplicator verband, dessen Nadel außerordentlich astatisch, und dessen Draht aus Silber gezogen ist, war ich im Stande, durch die Wärme der Hand in einer Entfernung von etwa 0,75 Fuß bei der gewöhnlichen Temperatur eine Ablenkung von 90° hervorzubringen.

Die *Intensität* der zum Thermoskop gelangenden Wärme wurde dadurch erhöht, daß ich sie, unter Vermeidung der bisher stattgefundenen Reflexion vom Stahlspiegel, direct auf das Instrument einstrahlen ließ. Zu diesem Zweck hatte ich mir eine dunkle Kammer von polirtem, innen geschwärztem Metall von 2 Fuß Länge, 1' Höhe und 0,5 Breite anfertigen, und vorn mit einem Paar vorzüglicher Stahlschneiden versehen lassen, deren Länge, den Dimensionen der oben beschriebenen Säule angemessen, 9<sup>m</sup>,7 betrug. In diesem Apparat befand sich die Thermosäule, welche 1,5 vom Spalt entfernt, demselben vollkommen parallel gerichtet war. Ein Fernrohr, durch welches man in die verschlossene Kammer hineinschenken konnte, diente dazu, die Stellung der Säule zu controliren. Die Vorderwand, welche von der Sonne beschienen wurde, bestand (um die Erwärmung der das Thermoskop umgebenden Luft möglichst zu verhüten) aus dreifachem Metallblech.

Hatte man nun den Apparat in der Ebene der Eccliptik so aufgestellt, daß die Wärmestrahlen in senkrechter Richtung durch den Schnitt hindurch zur Thermosäule gelangten, und darauf die Schneiden in dem Grade genähert, daß die sichtbaren Strahlen Interferenzstreifen bildeten, so gingen diese Streifen vermöge des Fortrückens der Sonne über die Säule hin, indem sie derselben stets parallel blieben.

Aber auch bei diesem Verfahren, in dem sich die größte Intensität der Wärmestrahlen, welche zu erreichen war, mit einer hohen Empfindlichkeit der Instrumente vereinigte, ist es mir bis jetzt nicht möglich gewesen, abwechselnd wär-

mere und weniger warme Stellen wahrzunehmen, wengleich ich den Versuch unter den verschiedensten Umständen sowohl in Hinsicht des Standes der Sonne als der Temperatur des Beobachtungsraumes angestellt habe.

Ich muss dieses Mislingen der doch noch zu geringen Wärmewirkung zuschreiben, die bei der außerordentlichen Verengung des Schnittes, welche für Interferenzerscheinungen erforderlich ist, die Multiplicatornadel nur um wenige Grade ablenkte, und die kleinen etwa auftretenden Unterschiede meiner Beobachtung entgehen ließen.

Fizeau und Foucault wollen jetzt (wie aus dem bereits (S. 10) erwähnten Experiment hervorgeht) hinter einem einfachen Schnitt mit einem Alkoholthermometer<sup>1)</sup> in der That eine Temperaturverschiedenheit aufgefunden haben, welche sie für eine Wirkung der Wärmeinterferenz halten.

Es schien mir nicht ohne Interesse, mittelst des beschriebenen Apparats meine vorgedachten Beobachtungen über die Beugung der Wärme zu bestätigen.

Indem sich die Sonne am Himmel fortbewegte, rückten ihre, in die dunkle Kammer eintretenden Strahlen in entgegengesetztem Sinne über die Säule hin, indem der Schnitt gleichsam die Axe bildete, um welche sie sich drehten. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschah, betrug, da die Säule 1,5 vom Schnitt abstand, etwa 1 Linie in 1 Minute.

Es kam darauf an zu untersuchen, ob die Zeit, in der die Wärmestrahlen auf diese Weise über das Instrument fortgingen, sich beim Verengen des Schnitts nur bis zu einer gewissen Gränze vermindern, von da an aber wieder zunehmen würde.

Ich zählte deshalb für verschiedene Weiten des Spalts die Schläge eines Secundenpendels von der ersten Ablenkung der Multiplicatornadel an bis zu dem Moment, in welchem sie das Maximum ihrer Abweichung erreicht hatte. Den letzteren Punkt wählte ich, um nicht die Rückkehr

1) Dessen Kugel einen Durchmesser von der vierfachen Breite meiner Thermosäule hatte.

der Nadel in ihre Gleichgewichtslage abwarten zu müssen, welche sich doch nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmen ließ. Ich hatte mich davon überzeugt, dass die Nadel niemals auf dem Maximum ihrer Ablenkung verweilte, so dass der Augenblick ihrer Culmination in der That einen sichern Anhaltspunkt darbot. Für jede Änderung der Schnittweite musste die dunkle Kammer natürlich von Neuem eingestellt werden, was dadurch sehr erleichtert wurde, dass sie mittelst einer einzigen Schraube der Sonne nachgedreht werden konnte.

Auf die beschriebene Weise bin ich in der That zu dem erwarteten Resultate gelangt. *Die Zeit, während welcher die Thermosäule in der Wärmewirkung blieb, wurde anfangs durch Verengen des Schnittes verkürzt, dann aber, sobald seine Breite auf weniger als  $\frac{1}{4}$  Linie zurückgeführt war, verlängert.*

Es ist dies ein neuer Beweis für die von jener Gränze ab zunehmende Ausbreitung der durch den Spalt hindurchgegangenen Wärmestrahlen.

Bis zu diesem Punkte waren meine Resultate über die Beugung der Wärme im Jahre 1846 gediehen. Im Sommer 1847 unternahm ich eine weitere Untersuchung ihrer Gesetze.

Ich stellte mir für diesen Zweck eine *lineare Wärmequelle* dar, indem ich die vom Heliostatenspiegel stets nach derselben Richtung reflectirten Sonnenstrahlen, nachdem sie durch die Oeffnung einer Fensterlade in das Zimmer eingetreten waren, durch eine vertical aufgestellte Linse concentrirte. Diese ist (in der Duve'schen Werkstatt) von französischem Crownglas verfertigt, das mir bei seiner besonderen Reinheit und der Unveränderlichkeit seiner Oberfläche die Vortheile zu überwiegen schien, welche Steinsalz in anderer Beziehung für Wärmeuntersuchungen dargeboten hätte. Das Verhältniss der Radien der Linse, welche eine Dicke von 9<sup>mm</sup>,25 und eine Länge von 3<sup>cm</sup>,8 hat, ist wie 1 : 6. Es wird dadurch erreicht, dass die Strahlen, wenn sie auf die gekrümmtere Oberfläche aufgefallen

und von der Linse gebrochen worden sind, nach ihrer Vereinigung, die etwa 13<sup>mm</sup>,5 von der Linse stattfindet, dergestalt divergiren, als ob sie in der That von einer erhißten Linie ausgingen.

Die so gerichteten Wärmestrahlen ließ ich durch die Stahlschneiden hindurchgehen, und hinter diesen maß ich ihre horizontale Ausbreitung:

- 1) in verschiedenen Entfernungen vom Spalt,
- 2) für verschiedene Weiten desselben,
- 3) für verschiedene Entfernungen des Schnitts von der Wärmequelle.

Ich verfuhr dabei wieder auf die oben (S. 5, 10, 11) beschriebene Weise, d. h. ich beobachtete am Multiplicator den Augenblick, in dem die lineare Thermosäule in die Wärmewirkung eintrat, zuerst indem sie der einen, dann indem sie nach völligem Hindurchrücken durch die Strahlen der andern Gränze genähert wurde<sup>1</sup>). Die Ausbreitung der Wärmestrahlen ergab sich alsdann aus der gegenseitigen Entfernung der Punkte, an denen sich die Säule in den gedachten Momenten befunden hatte.

I. Diese Messung wurde, der Ebene der Schneiden parallel, für die jedesmalige Weite des Spalts und für einen bestimmten Abstand desselben von der Wärmequelle, in einer Entfernung von 0,5; 1'; 1,5'; 2'; 2,5', in gewissen Fällen auch von 4' und 6' vom Schnitt ausgeführt.

Das dazu nötige Fortrücken der Säule geschah auf einer metallenen Bahn, welche senkrecht gegen die Schneiden gerichtet war. Das Thermoskop blieb dabei, so wie beim Durchgange durch die Wärmewirkung stets dem verticalen Schnitt und der Brennlinie parallel. Da ich beständig am Multiplicator beschäftigt war, mit dessen Beobachtung ich durch eine langjährige Uebung vertraut bin, so war es mir nicht möglich, zugleich die Bewegung der Säule auszuführen, und ihre Stellung an der horizontalen Scale

- 1) Ich mache darauf aufmerksam, dass diese Bestimmung also eine *rein thermische war*.

abzulesen. Dies übernahm daher mein Freund, Hr. R. Franz, der mich bei dieser ganzen mühevollen Versuchsreihe mit der größten Bereitwilligkeit unterstützte.

Es ergab sich folgende Beobachtung. Waren die Wärmestrahlen z. B. 0,5 Fuss von der Brennlinie durch den 0,5 Linie breiten Schnitt hindurchgegangen, so hatten sie, 0,5 Fuss hinter diesem, also in der doppelten Entfernung von der Wärmequelle, nicht die doppelte Ausbreitung, d. h. nicht eine Ausdehnung von 1 Linie, sondern von 1",68 erlangt.

1',0 vom Schnitt nicht die 3fache Ausbreitung von 1",5, sond. von 2",15
1,5 - - - - 4 - - - - 2 ,0, - - - 2 ,63
2,0 - - - - 5 - - - - 2 ,5, - - - 3 ,31
2,5 - - - - 6 - - - - 3 ,0, - - - 3 ,97

Es geht daraus hervor, *dass die Ausbreitung der Wärmestrahlen hinter dem Spalt beständig größer ist, als sie im Falle einer geradlinigen Begrenzung seyn würde.*

Dasselbe Resultat hat sich aus den übrigen in dieser Beziehung angestellten und weiter unten mitgetheilten Messungen ergeben.

Vergleicht man die Unterschiede der oben angeführten Zahlen mit einander, so ersicht man, dass z. B. die der Entfernung von 2,5 angehörige Differenz: 3",97 - 3" = 0",97, größer als die für die Entfernung von 0,5 gefunden: 1",68 - 1" = 0",68, ist.

Bei den in anderen Fällen erhaltenen Werthen, welche die nachfolgende Tabelle enthält, bestätigt sich diese Bemerkung, wenn man den Vergleich nicht weiter ausdehnt, als er mit Rücksicht auf die Beobachtungsfehler, die sich bis auf 0",1 belaufen können, gestattet ist.

*Die absolute Differenz zwischen der wirklichen und der als geradlinig berechneten Ausbreitung der Wärmestrahlen zeigt sich demnach in weiterem Abstande vom Spalt größer als in geringerer Entfernung von diesem.*

II. Zur Ermittlung des Einflusses, den die Weite des Schnittes auf die Beugungerscheinungen ausübt, mäss ich die Ausbreitung der Wärmestrahlen für die vorgedachten

Abstände und bei der jedesmaligen Entfernung des Spalts von der Wärmequelle, wenn die Schneiden einander auf 4 Linien, 2", 1" und 0", 5 genähert waren.

Hätte jenseits derselben eine Begrenzung durch gerade, von der Wärmequelle aus an die Schneiden gezogene Linien stattgefunden, so wäre die Ausdehnung der Wärmewirkung, z. B. bei einem Abstande des Spalts von 0,5 von der Brennlinie, in einer Entfernung von 2,5 hinter demselben, d. h. in der 6 fachen von der Wärmequelle, sechs Mal so groß als die zugehörige Schnittweite gewesen.

Sie betrug aber in der That:

bei dem 4" breiten Schnitt nicht 24", sondern 25", 04

2 - 2 - - - - 12 , - - 12,58

- 1 - - - - 6 , - - 6,51

- 0,5 - - - - 3 , - - 3,97

Das Verhältnis der beobachteten Werthe zur Spaltöffnung war also auch nicht 6 : 1, wie es für eine geradlinige Begrenzung hätte seyn müssen, sondern

bei 4" Schnittweite 25,04 : 4 oder 6,26 : 1

2 - 12,58 : 2 - 6,29 : 1

- 1 - 6,51 : 1 - 6,51 : 1

- 0,5 - 3,97 : 0,5 - 7,94 : 1

Diese Zahlen bestätigen nicht allein die obige Bemerkung über die Abweichung der hinter dem Spalt stattfindenden wirklichen und der als geradlinig berechneten Ausbreitung der Wärmestrahlen, sondern sie lehren auch, dass diese Abweichung desto größer ist, je mehr man die Weite des Schnittes, durch welchen sie hindurchgehen, vermindert.

Die weiter unten zusammengestellten Werthe haben dieses Gesetz auch in den verschiedensten andern Fällen auf's Vollkommenste dargethan.

Ich würde die Beobachtungen noch für geringere Weiten des Schnitts als 0", 5 angestellt haben, wenn nicht die Gränzen der Wärmewirkung bei fortgesetzter Verkleinerung des Spalts, namentlich in größerer Entfernung von demselben, angefangen hätten unsicher zu werden, eine Be-

merkung, welche ich schon früher in den Fällen gemacht hatte, in denen eine Interferenz der Strahlen erwartet werden konnte.

III. Alle vorgedachten Messungen wurden, um die Abhängigkeit jener Ausbreitung von der *Entfernung der Wärmequelle* kennen zu lernen, bei einem Abstande des Spalts von der Brennlinie auf 0',25; 0',5; 0',75 und 1' ausgeführt.

Ist der Schnitt bei einer Breite von 0",5, 0',25 von derselben entfernt, so sollten sich die Wärmestrahlen, wenn ihre Verbreitung jenseit desselben von geraden Linien begrenzt wäre, 0',5 hinter dem Spalt, d. h. in der 3fachen Entfernung von der Wärmequelle auf 1",5 Breite erstrecken. Dieselbe Ausdehnung sollte die Wärmewirkung unter jener Voraussetzung 1' hinter dem Schnitt haben, wenn derselbe 0',5 von der Brennlinie angebracht ist; 1',5 hinter ihm, wenn sein Abstand von der Wärmequelle 0',75 beträgt; 2' hinter dem Spalt, wenn er um 1' von dieser entfernt ist.

Die Ausbreitung der Wärmestrahlen umfasst aber an den genannten Stellen wirklich:

bei 0',25 Entfernung des Schnitts von der Wärmequelle	2",13
- 0,50	- - - - - 2 ,15
- 0,75	- - - - - 2 ,56
- 1,00	- - - - - 2 ,66

Die Ausbreitung der Wärmestrahlen hinter dem Schnitt übertrifft also die als geradlinig berechnete in desto höherem Grade, je weiter derselbe von der linearen Wärmequelle entfernt ist.

Die folgende Uebersicht zeigt, dass dies auch in anderen Fällen wahrgenommen wurde.

Es ist dabei zu bemerken, dass dieser Vergleich verhältnismässig die geringste Genauigkeit zulässt, weil er sich auf Bestimmungen verschiedener Tage bezieht, und man daher wohl thut, sich an die Messungen für eine Schnittweite von 0",5 zu halten, bei denen die Beugung überhaupt am deutlichsten hervortritt.

Die Tabelle I stellt die wirklich beobachteten Ausbreitungen der Wärmestrahlen hinter dem Spalt für verschie-

dene Breiten desselben und bei verschiedener Entfernung der linearen Wärmequelle dar.

Die Tafel II enthält die Zahlen, welche sich aus jenen

Entfernung der linearen Wärmequelle vom Spalt.	Entfernung hinter dem Spalt, in welcher d. Messung stattfand.	I.			
		Beobachtete Ausbreitung der Wärmestrahlung, nachdem sie durch einen Spalt von:			
		4 Linien	2 Linien	1 Linie	0,5 Linie
hindurchgegangen sind.					
Fufs.	Fufs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
0,25	0,5	12,34	6,27	3,81	2,13
	1,0	20,37	10,22	5,41	2,89
	1,5	28,35	14,18	7,40	4,02
	2,0	36,23	18,09	9,35	5,04
	2,5	44,10	22,02	11,60	6,28
Fufs.	Fufs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
0,50	0,5	8,64	4,70	2,60	1,68
	1,0	12,65	6,67	3,44	2,15
	1,5	17,12	8,75	4,67	2,63
	2,0	21,16	10,71	5,41	3,31
	2,5	25,04	12,58	6,51	3,97
Fufs.	Fufs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
0,75	0,5	7,22	3,94	2,45	1,84
	1,0	10,00	5,28	3,26	2,29
	1,5	12,84	6,65	3,92	2,56
	2,0	15,44	8,06	4,67	2,97
	2,5	18,06	9,35	5,25	3,55
	4,0				4,54
	6,0				5,86
Fufs.	Fufs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
1,00	0,5	6,70	3,60	2,06	1,84
	1,0	8,51	4,41	2,62	2,03
	1,5	10,48	5,65	3,20	2,29
	2,0	12,65	6,49	3,66	2,66
	2,5	14,89	7,70	4,44	2,99
	4,0				3,55
	6,0				4,91

Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, dass die hinter dem Spalt wahrgenommene Ausbreitung der Wärmestrahlung von der geradlinig berechneten abweicht, und zwar in desto höherem Grade:

1) in je größerem Abstände von dem Schnitt die Messung angestellt wird,

2) je enger der Spalt ist, durch den die Wärmestrahlung hindurchgehen,

Bestimmungen ergeben, wenn die jedesmalige Schnittweite gleich 1 gesetzt wird. Sie liefern also einen unmittelbaren Vergleich mit der als geradlinig berechneten Ausbreitung.

II. ~~Untersuchungen über die Ausbreitung der Wärmestrahlung~~

Verhältnis der Weite des Spalts zur Ausbreitung der Wärmestrahlung,

als geradlinig berechnet.	bei 4 Linien	bei 2 Linien	bei 1 Linie	bei 0,5 Linie.
	Schnittweite beobachtet.			
1 : 3	3,09	3,14	3,81	4,26
1 : 5	5,09	5,11	5,41	5,78
1 : 7	7,09	7,09	7,40	8,04
1 : 9	9,06	9,05	9,35	10,08
1 : 11	11,02	11,01	11,60	12,56
1 : 2	2,16	2,35	2,60	3,36
1 : 3	3,16	3,34	3,44	4,30
1 : 4	4,28	4,38	4,67	5,26
1 : 5	5,29	5,36	5,41	6,62
1 : 6	6,26	6,29	6,51	7,94
1 : 1,66 . .	1,81	1,97	2,45	3,68
1 : 2,33 . .	2,50	2,64	3,26	4,58
1 : 3,00 . .	3,21	3,33	3,92	5,12
1 : 3,66 . .	3,86	4,03	4,67	5,94
1 : 4,33 . .	4,52	4,68	5,25	7,10
1 : 6,33 . .				9,08
1 : 9,00 . .				11,72
1 : 1,5	1,68	1,80	2,06	3,68
1 : 2,0	2,13	2,20	2,62	4,06
1 : 2,5	2,62	2,83	3,20	4,58
1 : 3,0	3,16	3,25	3,66	5,32
1 : 3,5	3,72	3,85	4,44	5,98
1 : 5,0				7,10
1 : 7,0				9,82

3) je grösser seine Entfernung von der Wärmequelle ist.

Um in letzterer Hinsicht den Versuch bis zur äussersten Gränze fortzusetzen, welche sich erreichen liess, mäss ich die Ausbreitung der Wärmestrahlung auch in dem Falle, in welchem sie *unmittelbar von der Sonne*, also in Bezug auf die übrigen Verhältnisse gleichsam aus *unendlicher Ferne* kamen.

Ich hatte zu dem Ende die cylindrische Linse fortge-

nommen, so dass die Strahlen direct durch die Schneiden hindurchgingen, und bestimmte ihre Gränzen, 0',5; 1'; 1',5; 2' und 2',5, hinter dem Schnitt für eine Weite desselben von 4, 2, 1 und 0,5 Linie.

Es war hierbei zu berücksichtigen, dass die Wärmestrahlen bei diesem Versuch nicht mehr von einer einzigen verticalen Linie, sondern von einer Scheibe ausgingen. — Wäre das Erstere der Fall gewesen, so hätten sie sich, eben so wie sie parallel unter sich zum Schnitt gelangten, auch hinter demselben parallel fortpflanzen müssen, sofern keine Beugung erfolgt wäre. Ihre horizontale Ausbreitung würde alsdann stets der Weite des Schnittes gleich gewesen seyn.

Gingen sie aber von einer Scheibe aus, so musste sich ihr horizontaler Durchschnitt hinter dem Spalt auch ohne den Einfluss der Beugung vergrößern. Und zwar musste sich diese Vergrößerung bei einem scheinbaren Durchmesser der Sonne von einem halben Grade auf jeder Seite des Schnittes wie die Tangente eines Viertelgrades verhalten. Nun ist aber  $\tan 4^{\circ} = 0,043634$ , mithin beträgt die von der Sonnenscheibe herrührende Ausbreitung der Strahlen, in einem Abstande von 0',5 oder 72" hinter dem Schnitt, auf jeder Seite desselben 0",3141648, oder im Ganzen 0",6283296. Der in Rede stehende Einfluss erweitert also den Bereich der Strahlen

0',5	hinter dem Spalt um	0",63
1,0	-	1 ,26
1,5	-	1 ,88
2,0	-	2 ,51
2,5	-	3 ,14.

Erst nach Abzug dieser Werthe, welche zu der jedesmaligen Breite des Schnittes hinzutreten, würde man die Ausdehnung der Strahlen für den Fall erhalten, in dem sie von einer einzigen geraden Linie im Unendlichen ausgehen.

Es ist zu untersuchen, wie sich die Ausbreitung der Wärmestrahlen an den verschiedenen Stellen nach dieser Reduction zu der jedesmaligen Schnittweite verhalten wird.

War der Spalt 0",5 breit, so umfasste die wirklich beobachtete Ausbreitung der Wärmestrahlen

0,5 hinter dem Schnitt: 1",42

1,0 - - 2,13

1,5 - - 2,83

2,0 - - 3,60

2,5 - - 4,33

also nach Abzug der obigen Zahlen,

in einer Entfernung von 0,5 vom Schnitt: 0",79

- - - - 1,0 - - 0,87

- - - - 1,5 - - 0,95

- - - - 2,0 - - 1,09

- - - - 2,5 - - 1,19.

Vergleicht man diese Werthe mit 0",5, der Weite des Schnittes, welcher die Ausbreitung der Wärmestrahlen ohne die Beugung beständig hätte gleich bleiben sollen, so ersieht man auf's Neue, wie die wahre Begrenzung der Wärmewirkung von einer geradlinigen abweicht, und wie ihre Differenz in dem Maafse zunimmt, als man sich von den Schneiden entfernt.

Bei verschiedener Weite des Schnittes ergaben sich folgende Beobachtungen. 2,5 hinter demselben erstreckten sich die Wärmestrahlen

bei dem 4" breiten Schnitt auf 7",25

- - 2 - - - 5,59

- - 1 - - - 4,88

- - 0,5 - - - 4,33.

Es bleiben hiervon, nach Abrechnung der vorgedachten 3",14,

bei 4" Schnittweite: 4",11

- - 2 - - - 2,45

- - 1 - - - 1,74

- - 0,5 - - - 1,19.

Die angeführten Werthe verhalten sich also zum Spalt selbst,

wenn derselbe 4" breit ist, wie 4,11 : 4 oder 1,03 : 1

- - 2 - - - 2,45 : 2 - 1,23 : 1

- - 1 - - - 1,74 : 1 - 1,74 : 1

- - 0,5 - - - 1,19 : 0,5 - 2,38 : 1

Diese Beobachtungen lassen die relative Steigerung der Wärmeausbreitung beim Verkleinern des Schnittes deutlich erkennen.

Aus der nachfolgenden Tabelle, welche überdiess die vorigen Angaben vervollständigt, geht dies auch in andern Fällen entschieden hervor.

Entfernung hinter dem Spalt, in wel- cher die Messung stattfand,	Beobachtete Ausbreitung der Wärmestrahlung, nachdem sie durch einen Spalt von:			
	4 Linien	2 Linien	1 Linie	0,5 Linie
hindurchgegangen sind.				
Fufs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
0,5	4,65	2,76	2,05	1,42
1,0	5,39	3,37	2,78	2,13
1,5	6,00	4,20	3,45	2,83
2,0	6,55	4,97	4,20	3,60
2,5	7,25	5,59	4,88	4,33
Ausbreitung nach Abzug des Einflusses der Sonnenscheibe. (S. 22.)				
Fufs.	Linien.	Linien.	Linien.	Linien.
0,5	4,02	2,13	1,42	0,79
1,0	4,13	2,11	1,52	0,87
1,5	4,12	2,38	1,57	0,95
2,0	4,04	2,46	1,69	1,09
2,5	4,11	2,45	1,74	1,19
Verhältniss der Weite des Spalts zur Ausbreitung der Wärmestrahlung wie 1 zu:				
Fufs.				
0,5	1,01	1,07	1,42	1,58
1,0	1,03	1,06	1,52	1,74
1,5	1,03	1,19	1,57	1,90
2,0	1,01	1,23	1,69	2,18
2,5	1,03	1,23	1,74	2,38

Es war bei diesen Bestimmungen gleichgültig, ob die Sonnenstrahlen unmittelbar zu dem Schnitt gelangten, hinter welchem die Messung ausgeführt wurde, oder ob sie schon vorher durch einen andern, der sich in beliebiger Entfernung von jenem befinden mochte, gegangen waren, sofern nur die ganze Weite des zweiten Schnittes von ihnen erfüllt wurde.

Die Beugung der strahlenden Wärme, auf deren Entdeckung meine vorgedachte Beobachtung vom Jahre 1846 (S. 12, 15) geführt hatte, ist sonach durch die mitgetheilten Untersuchungen auch in ihren Gesetzen erkannt worden.

### III. Ueber die Pseudomorphosen des Fälscherzes; vom Dr. philos. G. H. Otto Volger, Privatdozenten zu Göttingen.

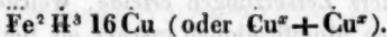
**H**err Prof. K. Blum erwähnt in dem Nachtrage zu seinem trefflichen Werke über die Pseudomorphosen des Mineralreiches gewisser Vorkommisse von Pseudomorphosen des Kupfererzes nach Fahlerz (S. 115), des Kupfermalachites nach Fahlerz (S. 118) und der Kupferlasur nach Fahlerz (S. 120).

Hr. Geh. Hofrath Hausmann gibt im Handbuche der Mineralogie zu den Fahlerzen die allgemeine Anmerkung, daß das Fahlerz Zersetzungserleide, welche bei den an Arsenik reichen Modificationen rascher als bei andern fortzuschreiten scheinen. »Es gehen Kupfersalze, zumal Kupfergrün und Kupferlasur, bei einem Arsenikgehalte auch arseniksaure Kupfersalze, und außerdem Eisenoxydhydrat aus demselben hervor.« Eigentliche Pseudomorphosen erwähnt Derselbe nicht; auch finde ich solche in keinem anderen Werke, außer in den von Blum benutzten und citirten Schriften Haidinger's, angeführt.

Blum stellt die Formeln der Fahlerzmischung auf der einen Seite und der oben genannten pseudomorphen Substanzen auf der andern Seite zusammen, und weist die Unterschiede derselben nach. Es sey im ersten Falle *Fahlerz*,  $=\text{Fe}^4(\text{Sb}, \text{As}) + 2\text{Cu}^4(\text{Sb}, \text{As})$ , durch Verlust von  $4\text{S}, (\text{Sb}, \text{As})$  und Aufnahme von  $6\text{O}, 3\text{H}$  im ersten Gliede der Formel, und durch Verlust von  $8\text{S}, 2(\text{Sb}, \text{As})$  und Aufnahme von  $16\text{O}, 16\text{H}$  im zweiten Gliede der Formel, in die neu Substanz *Kupferpecherz*,  $=\text{Fe}^9\text{H}^3, 16\text{CuH}$ , wahrscheinlich ein Gemenge, übergegangen. — Im zweiten Falle sey *Fahlerz* dadurch in *Malachit*, gemengt mit *Eisenoxydhydrat*, umgewandelt, daß  $21\text{S}$  und  $3(\text{Sb}, \text{As})$  verschwun-

den und einerseits von dem zurückgebliebenen Kupfer 16O, 8C und 8H zur Bildung von 8(CuC + CuH = Malachit), andererseits von dem Eisen 6O, 3H zur Bildung von Fe<sup>2</sup>H<sup>3</sup> aufgenommen worden seyen. — Im dritten Falle sey *Fahlerz*, ganz in analoger Weise, durch Verlust von Schwefel, Antimon, Arsenik und etwaigem Zinkgehalte, und durch Aufnahme von Sauerstoff, Kohlensäure und Wassertheils zu *Kupferlasur*, = 2CuC + CuH (theils auch zu erdigem Malachite) und theils zu Brauneisenocher umgewandelt worden.

In Betreff des Kupferpecherzes muß hingegen bemerkt werden, daß dasselbe nicht Kupferoxydhydrat, sondern Kupferoxyd (theilweise auch wohl Kupferoxydul) enthält, wonach obige Formel also zu modifiziren wäre in



Durch jene Zusammenstellung der Formeln ist jedoch keineswegs weder die Erscheinung der genannten Pseudomorphosen erklärt, noch eine Darlegung des chemischen Proesses, welchem sie ihre Entstehung verdanken, gegeben. Man kann, nach unseren Begriffen von der Natur chemischer Verbindungen, nicht wohl annehmen, daß ein Austausch gewisser Stoffe gegen neu hinzugekommene in der oben angedeuteten summarischen Weise, noch daß die Umwandlung der complicirten Mischung, aus welcher der frühere Körper bestand, in eine neue, nicht minder complicirte, unmittelbar stattgefunden habe. Vielmehr muß man vermuthen, daß eine jede chemische Verbindung in derselben Weise, wie wir uns dieselbe theoretisch vorstellen und durch die Formel versinnlichen, gesetzmäßig erst das eine ihrer Glieder verliere und dann ein neues aufnehme . . . . und so in allen Theilen der Formel. Also im vorliegenden Falle, wo Fahlerz, = Fe<sup>2</sup>(Sb, As) + 2 Cu<sup>4</sup>(Sb, As), zu Kupferpecherz, = Cu<sub>2</sub>(Fe<sup>2</sup>H<sup>3</sup>), umgewandelt ist, würde man erwarten dürfen, daß zuerst die elektronegativen Glieder der Fahlerzformel, beidemal (Sb, As), verschwunden

und  $Fe + 2Cu$  zurückgeblieben seyen, daß diese dann wieder ihre elektronegativen Bestandtheile, beidemale  $S$ , verloren haben, und daß dann aus  $Fe + 2Cu$ , durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser, Kupferpecherz gebildet worden sey. Dieser complicirte Proceß könnte schrittweise mit der ganzen Masse vorgegangen seyn, so daß der ganze Fahlerzkristall im ersten Stadium der Umwandlung aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer, im zweiten aus Eisen und Kupfer, im dritten aus Eisenoxyd (-hydrat) und Kupferoxydul (oder -oxyd) bestanden hätte — oder derselbe könnte von Atom zu Atom fortgeschritten seyn, so daß etwa zu einer gewissen Zeit ein Theil der Masse noch Fahlerz, der andere schon Schwefeleisen und Schwefelkupfer, ein dritter schon Kupferpecherz gewesen wäre. Letzteren Gang würden wir hier wohl annehmen müssen, da bei dem ersten schwerlich die Pseudomorphose noch die Form des Fahlerzes deutlich behalten haben möchte.

Auf den ersten Blick könnte das Gesagte als leere Speculation erscheinen. Allein es handelt sich hier in der That um etwas Werthvollereres; es handelt sich um die Vorstellung, welche wir uns von der Natur chemischer Verbindungen zu machen haben. Die Analyse des Fahlerzes ergibt (zunächst einmal abgesehen von den vicariirenden Bestandtheilen, Silber, Zink, Quecksilber und Arsenik), Eisen, Kupfer, Schwefel und Antimon, ohne daß wir eine nähtere oder entferntere Combination dieser Stoffe erweisen könnten. Haben wir uns nun zu denken, es seyen alle diese Stoffe in gleicher Nähe verbunden? — dagegen redet gar sehr die ganze elektro-chemische Theorie, welche doch fest genug begründet zu seyn scheint. Oder sind Eisen und Kupfer zunächst mit Antimon zu einem Antimonide verbunden, und ist dieses dann mit Schwefel vereinigt? — dies würde dem Binaritätsgesetze durchaus zuwiderlaufen. Oder endlich sind Eisen, Kupfer und Antimon jedes mit Schwefel verbunden, und besteht sodann das Fahlerz aus einer Verbindung von einem Metallsulfuride und einem Metalloïdsulfuride? — so stellt es uns die Rose-

sche Formel der Fahlerzmischung dar, und ähnlich die Frankenheim'sche, welche letztere Fe und Cu als isomorph betrachtet. Welche dieser Vorstellungsweisen den Vorzug verdiene, das würde sich ergeben, wenn wir eine stufenweise Elektrolyse des Fahlerzes vornehmen könnten. Eine solche auszuführen sind wir nun nicht im Stande, und obige Formeln bleiben daher einstweilen nur Producte der Theorie; interessant aber wäre es, wenn wir etwa Zwischenstufen der Umwandlung des Fahlerzes zu Kupferpecherz in der Natur auffänden, welche unserer theoretischen Vorstellung entsprächen. Eins wollen wir hier sogleich festhalten, daß nämlich das Kupferpecherz ( $Fe^2 H^3$ ), Cu, selbst uns nur eine Zwischenstufe zwischen Fahlerz und den Pseudomorphosen von Kupferlasur und Kupfermalachit nach Fahlerz darstellt. Es ist gleichsam nur ein einstweiliger Ruhepunkt im Umwandlungsprocesse. Das Kupfer ist im Pecherze als blosses Oxydul oder Oxyd enthalten, das Eisen schon als Brauneisenocher; beide bilden ein inniges Gemenge. In der Kupferlasur und im Malachite, welche so nahe verwandt sind, und sogar an ein und derselben Pseudomorphose vorkommen, ist das Kupfer, außer mit Sauerstoff, auch noch mit Kohlensäure und Wasser verbunden, und der Brauneisenocher ist ausgeschieden. Es liegt in der That nahe, zu vermuten, daß die Kupferlasur- und Malachitpseudomorphosen wirklich die Kupferpecherzstufe durchlaufen haben, wenn auch nur von Atom zu Atom, und nicht die ganze Masse des Pseudokristalls gleichzeitig. Die Umwandlung von Kupferpecherz in Kupferlasur und Malachit ist ja eine so häufig vorkommende Erscheinung, und auch bei den Pseudomorphosen von Kupferpecherz nach Fahlerz gedankt Blum a. a. O. des mit demselben vergesellschafteten Malachits.

Suchen wir nun aber von der Malachitbildung, welche als ein Endpunkt in der Umwandlungsreihe des Fahlerzes betrachtet werden kann, durch die Uebergangsstufe des Kupferpecherzes eine weitere Annäherung rückwärts zum Fahlerze, so forschen wir in den Verzeichnissen der bislang

beobachteten Pseudomorphosen vergeblich. Außer Malachit, Kupferlasur und Kupferpecherz finden wir keine Pseudomorphosen nach Fahlerzformen bemerkt. Insbesondere fehlt uns die Beobachtung von Schwefelkupfer und Schwefeleisen, welche schon ganz vortrefflich die Lücke zwischen Fahlerz und Kupferpecherz ausfüllen würde; denn Umwandlungen von Schwefelkupfererzen (Kupferglanz, Buntkupfererz, Kupferkies) zu Kupferpecherz (und durch dieses in Kupferlasur und Malachit) gehören zu den gewöhnlichsten Erscheinungen des Mineralreiches.

Mit diesen Betrachtungen wollte ich die Beschreibung einer Pseudomorphose einleiten, deren Beobachtung diese Arbeit veranlaßt hat. Ich rufe nun zunächst die vollständige Formel der Fahlerzmischung zum leichteren Verständnisse herbei:

Fahlerz ist  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^4 \\ \text{Zn}^4 \\ \text{Hg}^4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Sb} \\ \text{Ag} \end{array} \right\} + 2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}^4 \\ \text{Ag}^4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Sb} \\ \text{As} \end{array} \right\}$  nach G. Rose,  
oder kürzer:

Fahlerz ist  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}^4 \\ \text{Ag}^4 \\ \text{Fe}^4 \\ \text{Zn}^4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Sb} \\ \text{As} \end{array} \right\}$  nach Frankenheim,

und führe hienach ein die Pseudomorphosen von RS\*, wobei R die im ersten Gliede der Frankenheim'schen Formel stehenden Metalle bedeutet, oder kürzer, nach der Hauptbeobachtung, Pseudomorphosen von

#### Kupferkies nach Fahlerz.

Diese Pseudomorphosen sind vielleicht diejenigen, welche am frühesten das Auge der Mineralogen auf sich gezogen haben. Sie sind dem Harzerischen Bergmann längst gar wohl bekannt gewesen und in älteren Schriften erwähnt, ehe man an Pseudomorphosen, ja selbst ehe man an die Gesetzmäßigkeit der Krystallisation dachte. Aber eben der

Umstand, dass man diese Pseudomorphosen so lange kannte und an den alltäglichen Anblick derselben gewöhnt war, ist wohl die Ursache, dass man nie weitere Aufmerksamkeit auf dieselben wandte, und dass man, wunderbar genug, bei allem Suchen nach Pseudomorphosen diese so schöne und lehrreiche gewiss häufig in der Hand gehabt (denn sie fehlt in keiner Sammlung), aber immer übersehen hat. Wenn irgendwo das Sprüchwort: »den Wald vor Bäumen nicht sehen«, eine Anwendung finden kann, so ist es in diesem Falle. Jeder Bergmann auf dem Oberharze kennt die eigenthümliche Vergesellschaftung von Kupferkies und Fahlerz, und weiß insbesondere, dass gewisse Körper, welche dem Auge nichts darbieten, als alle Merkmale von Kupferkies, dennoch ihrer Hauptmasse nach aus Fahlerz bestehen. Ja der Kupferkies ist sogar ein empirisches Merkmal des Fahlerzes, wie etwa die Kobaltblüthe ein Merkmal des Speiskobalts ist. — Ich will nicht verweilen bei Citaten aus älteren Werken, sondern nur einige neuere anführen. C. C. v. Leonhard macht im »Handbuche der Oryktognosie (Heidelb. 1826)«, S. 650, zum »lichten (arsenikhaltigen) Fahlerze« die Bemerkung: — — »oder die Krystalle durchaus bekleidet mit dünnem Ueberzuge von Kupferkies.« — Diesen Kupferkiesüberzug erwähnt auch Blum im »Lehrb. der Oryktogn. (Stuttg. 1845)«, S. 600. — Nicht minder gedenkt desselben Hausmann in seinem so überaus werthvollen »Handbuche der Mineralogie (Gött. 1845 bis 1847)«, worin derselbe ein solches Vorkommen insbesondere, S. 179, beim Schwarzgiltigfahlerze, und S. 180 beim Silberfahlerze anführt. — Leonhard hat den Fundort dieses Vorkommens beim lichten Fahlerze nicht angegeben; Hausmann's Silberfahlerz kommt allein in Freibergischen Gruben vor, das Schwarzgiltigfahlerz bricht an mehreren Orten, und ist, wie auch das Silberfahlerz, frei von Arsenik.

Man kann die in Rede stehende Erscheinung, den sogenannten Kupferkiesüberzug auf Fahlerzkristallen, welches eben die Pseudomorphose ist, die ich hier sogleich näher beschreiben will, nicht schöner sehen, als auf dem Rosen-

höfer Gangzuge bei Clausthal, auf welchem zumal die Gruben »Alter Segen« und »Zille«, die durch alle Sammlungen verbreiteten Stufen liefern. Ich habe fußgroße Wände gesehen, welche auf einer Decke von Spattheisenstein, wie auf einer ebenen Tafel, eine dichte Saat von  $\frac{1}{2}$  Zoll großen Fahlerzkristallen tragen, die außen alle ganz als Kupferkies erscheinen, so daß man gar nichts vom Fahlerze erblickt. Es brechen auf den genannten Gruben die Fahlerze mit Eisenspath, der Hauptgangart, Eisenbraunspath, Bitterspath, Schwerspath, Bergkristall, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Bournonit, Kupferlasur, Malachit und Brauneisenstein. Diese Mineralien aber stehen zu den Fahlerzen in sehr verschiedenen Beziehungen, welche durch die einfache Aufführung des Zusammenvorkommens nicht an's Licht gestellt werden. Vielmehr ist dieses Zusammenvorkommen etwa zu vergleichen mit dem Zusammenvorkommen von Petrefacten verschiedener Perioden an ein und demselben geographischen Orte; die Bildung des Ganggesteins mit den Fahlerzen, Bleiglanz und Zinkblende, nebst dem Schwer-spath, die Bildung des Kupferkieses, und endlich die Bildung von Bitterspath, Kupferlasur, Kupfermalachit und Brauneisenstein bezeichnen drei sehr verschiedene Perioden in der Geschichte des Gebirges. Eine nähere Beschreibung der Gangstufen und der Anordnung der einzelnen Mineralien auf ihnen wird zum Schlusse dieser Arbeit nicht uninteressanten Betrachtungen Gesichtspunkte darbieten.

Die Fahlerzkristalle von tetraëdrischem Typus liegen auf einer dünneren oder dickeren Unterlage von Spattheisenstein, welcher die Wände der Gangpalten als kristallinischen Sinter bekleidet, halb in dieselbe eingebettet, halb hervorragend, mitunter ganz verhüllt, mitunter aber auch frei aufgewachsen. In letzterem Falle bildet eine Tetraederfläche die Basis, während das entgegengesetzte Extrem da stattzufinden pflegt, wo der Krystall mit einer Tetraeder-spitze oder mit einer Tetraederkante in die Eisenspathdecke eingesenkt liegt. — An allen Krystallen, welche mehr oder weniger aus der Eisenspathwand hervorragen, sieht man von

Fahlerzmasse äußerlich keine Spur, sondern man sieht nur tetraedrische zartdrusige Kupferkieskörper, welche an und für sich durchaus nicht verrathen würden, daß sie einen fremdartigen Kern unschließen. Allein die Drusigkeit der Flächen und der reguläre Charakter des Tetraeders, so wie die verschiedenen Flächencombinationen, welche auch bei hemiädrisch gebildeten Kupferkieskrystallen sonst nicht vorkommen pflegen, lassen vermuten, daß hier nicht eine Kupferkieskrystallisation, sondern eine Pseudomorphose vorliege. Bei einem leichten Drucke mit den Spitze einer Pincette zerbricht nun aber der Kupferkies, und man erkennt, daß derselbe nur als eine ganz dünne Decke einen eisenschwarzen Kern von Fahlerz verbirgt, welcher letztere in ihm, wie in einem Gehäuse, liegt. Mitunter ist die Kupferkieshaut nur so zart, wie ein getrockneter Firnisstrich; mitunter dagegen ist dieselbe dicker, und bildet eine nicht unbedeutende Rinde um den Fahlerzkern. Allein in diesem Falle zeigt sich bei näherer Betrachtung unter einer guten Lupe, auch wohl schon dem unbewaffneten Auge, daß dieselbe aus mehreren Lagen besteht, welche durch je einen sehr feinen Zwischenraum gesondert und von einander ablösbar sind.

Die oberste, oft einzige, Kupferkieshaut ist, wie bemerkt worden, zartdrusig. Sie besteht aus sehr kleinen, glänzenden, engverwachsenen Krystallindividuen, deren jedes durch seine frei hervorragenden Spitzen besondere Lichtspiegelungen hervorbringt, so daß dieselbe dem bloßen Auge etwa wie eine Schaumgoldbelegung, unter guter Vergrößerung dagegen wie eine unregelmäßig bedruste Erzplatte erscheint. Die Krystalle sind im Allgemeinen messinggelb oder goldgelb, häufig aber auch grüngoldig, und bläulich und röthlich angelaufen, und dann an Farbenspiel den schönen Flügeldecken des Juwelenkäfers vergleichbar. Die Krystallindividuen, welche, dicht an einander gedrängt, diese Kupferkieshaut bilden, sind dabei so klein, daß das bloße Auge ein Hervorragen derselben meistens nicht deutlich wahrnimmt, und daß die ganze Kupferkieshaut völlig geradflächig und

und fast eben erscheint. Dabei treten auf der letzteren selbst die stumpfesten Kanten der Fahlerzflächen äußerst rein und deutlich hervor, wie man es bei einer Incrustation nicht erwarten kann. Das Ganze sieht für das bloße Auge ganz genau so aus, als ob etwas rauhflächige Fahlerzkristalle mit Schaumgold überzogen wären.

Entfernt man die Kupferkieshaut von einem Fahlerzkristalle, welcher nur eine solche trägt, sie sey auch noch so zart, so bemerkt man bald, dass der Fahlerzkristall darunter bei weitem nicht so wohl ausgebildete Kanten besitzt, als erstere, obgleich man ihn beim Entfernen des Kupferkieses, welches sehr leicht gelingt, nicht im geringsten beschädigte. Gelingt es bei einem Krystalle, welcher mehrere Kupferkieshüte über einander trägt, die oberste an einer Kante so abzusprengen, dass die unterliegende erhalten bleibt, so findet man, dass diese ebenfalls minder scharf ausgebildet ist, als die äußerste, und dieser Mangel nimmt nach innen hin bei jeder neuen Lage zu. Noch viel mehr aber, wo die Kupferkiesdecke recht stark ist, tritt dieses Missverhältniss an dem Fahlerzkerne hervor. Man findet Körper dieser Art, bei denen ein wohlgeformtes Kupferkiesgehäuse mit den mannigfachen Flächencombinationen der Fahlerztraeäder innen einen Kern von Fahlerz enthält, der, gänzlich abgerundet, kaum noch den tetraedrischen Typus erkennen lässt, und etwa wie eine stumpfe Räucherkerze aussieht. Dieses alles darf man nur einmal scharf in's Auge gefasst zu haben, um überzeugt zu seyn, dass die Kupferkiesmasse keineswegs als eine Incrustation über Fahlerzkristallen gebildet seyn kann, sondern dass vielmehr der Kupferkies an die Stelle der äusseren Fahlerzmasse selbst getreten ist, während die letztere sich verminderte. Diese Verminderung der Fahlerzmasse wurde aber durch den Kupferkies nicht völlig ausgeglichen, sondern es blieben leere Räume; die Kupferkieshülle umgibt den Fahlerzkern nur ganz lose, und letzterer liegt in dem Gehäuse so abgesondert, dass man ihn würde bewegen können, wenn das Ge-

häuse ihn auf allen Seiten umgäbe, und er nicht mit einem Theile seiner Flächen fest in dem Eisenspathe haftete.

Auf den ersten Blick könnte man eine Incrustation der Fahlerzkristalle durch Kupferkies allerdings um so mehr glauben, als dieser Ueberzug sich nur an den nicht eingewachsenen, sondern frei hervorragenden Flächen der Fahlerze findet — wobei es freilich immer schon eine eigenthümliche Erscheinung bleibt, daß *alle* diese Flächen gleichförmig und gleich stark, und mit der ununterbrochensten Regelmäßigkeit incrustirt erscheinen, welche Lage sie auch haben mögen. Dieser letztere Umstand läßt sich weder mit der Voraussetzung einer Sublimation von Kupferkies, noch mit der Annahme einer Auftrüefelung oder Sinterbildung reimen, sondern würde nur durch ein gleichmäßiges Anschießen des Kupferkieses aus einer die ganze Gangspalte erfüllenden Flüssigkeit zu erklären seyn. Allein auch dieser letzteren Erklärung widerspricht die Erscheinung schon an und für sich, auch abgesehen von den oben gegen die Vermuthung einer Incrustation gemachten Einwendungen. Dieselbe hat mit einem solchen krystallinischen Anschusse gar keine Aehnlichkeit; außerdem aber dürfte man wohl erwarten, daß dieser auch andere Mineralien derselben Gangstufen ebenfalls bedeckte. Das Letztere ist jedoch keineswegs der Fall; vielmehr tragen weder der Eisenspath, noch der Eisenbraunspath, noch der Bitterspath und der Schwerspath, noch auch selbst die den Fahlerzen selbst chemisch verwandten Bleiglanz- und Zinkblendekristalle irgend eine Spur von einer auch nur entfernt ähnlichen Kupferkiesbedeckung — und doch sind alle jene Mineralien mit den Fahlerzen auf die mannigfaltigste Weise eng verwachsen und benachbart. Einzig und allein die Fahlerze tragen eine Kupferkieshaut, und diese findet sich bei genauerer Untersuchung gar nicht selten selbst an manchen eingewachsenen Flächen der Krystalle, gleichsam eine Scheidewand zwischen dem Fahlerze und dem eng angelegten Eisenspath oder Schwerspath bildend, nur meistens zarter als an den freien Flächen. Indessen kann man wohl sagen, daß bei den mei-

sten eingewachsenen Flächen der Fahlerze sich keine Kupferkieshaut findet. Bei diesen aber nimmt man häufig einzelne Kupferkiespunkte wahr, und beim Zerbrechen der Fahlerze trifft man solche Punkte oder auch Haarkluftflächen, welche mit Kupferkiesfarbe beschlagen sind, oft mitten in den Krystallen an. Jene Haarklüfte sind wohl in demselben Sinne der Krystalloberfläche analog, wie Wände von Gangpalten der Oberfläche des Gebirges.

Aus allen geschilderten Verhältnissen geht denn klar genug hervor, dass die Kupferkieshülle der Fahlerzkörper keineswegs durch eine Incrustation entstanden seyn kann. Vielmehr zeigt sich offenbar, dass hier eine Pseudomorphose vorliegt, welche aus dem Fahlerze selbst durch einen Umwandlungsproces gebildet worden ist, indem von der Mischung des Fahlerzes nur gewisse Mengen von Schwefelkupfer und Schwefeleisenen zurückgeblieben, die übrigen Bestandtheile aber abhanden gekommen sind.

Die Spuren einer erlittenen Umwandlung zeigen auch die Fahlerzkristalle da, wo sie von Kupferkies umbüllt sind, sehr deutlich. Die im Verhältnisse der Stärke der Kupferkieshülle zunehmende Abrundung ihrer Kanten und Ecken, bis zum völligen Verluste aller wirklichen Krystallform, ist schon angeführt. Aufserdem aber zeigen die Flächen der Fahlerze eine ganz eigenthümliche Beschaffenheit. Leonhard (a. a. O.) sagt vom Fahlerze, die Krystalle seyen auf den *P* Flächen glatt und glänzend, gleich polirtem Stahle, auch gestreift (? gereift) parallel den Kanten, die übrigen Flächen aber seyen rauh und drusig. Blum, im Lehrbuche der Oryktognosie (S. 600), sagt, die Krystalle seyen glatt, auch gestreift (? gereift) die secundären Flächen oft rauh. — Hausmann dagegen (a. a. O. S. 176) sagt, *manche* Flächen seyen glatt und glänzend, die Flächen  $\perp T(P)$  und  $\perp PT.1.(r)$  gewöhnlich parallel ihren Combinationskanten unregelmäfsig gereift, die Flächen  $-T(e)$  oft sehr rauh. Diese Angaben stimmen nicht mit einander, obgleich gewifs für jede derselben Belegstufen zu finden sind. Ich habe eine Stufe vor mir liegen, auf welcher ein Krystall,

dessen Kupferkieshaut abgesprengt ist, gänzlich der Angabe Leonhard's entspricht, indem er eine ziemlich glatte, nur schwach gereiste (keineswegs »gestreifte«) P Fläche, und dagegen völlig rauhe secundäre Flächen zeigt. Aber die Glätte der Tetraëderfläche beruht nur auf dem Vorhandenseyn einer dünnen, mattglänzenden, schwarzen Haut zwischen dem Fahlerze und der Kupferkieshaut, welche erstere zufällig auf der Tetraëderfläche verschont geblieben, an den secundären Flächen dagegen abgesprungen ist. Räumt man diese zarte schwarze Decke auf der Tetraëderfläche fort, so erscheint auch letztere völlig rauh. Von dieser Zwischendecke unten ein Mehreres. Hier muss erwähnt werden, dass man alle mit Kupferkies bedeckten Flächen der Fahlerze nach Wegräumung desselben völlig rauh und drusig findet, die primären sowohl, wie die secundären; nur ist die Rauhheit bei den meistens ganz verrundeten secundären Flächen auffälliger. Alle diese Flächen sind eisen-schwarz und außerordentlich zartdrusig, wodurch sie ein sammtartiges Aussehen bekommen. Dieses ist aber nicht die Beschaffenheit der Flächen von solchen Fahlerzkristallen, welche keine Kupferkieshaut tragen, noch auch von den kupferkiesfreien eingewachsenen Flächen der gewöhnlichen, mit einer solchen Haut versehenen Krystalle. Der zuletzt angedeutete Umstand hat wohl zur Beobachtung von völlig glatten, und von rauen und drusigen Flächen an einem und demselben Krystalle Gelegenheit gegeben. Gänzlich kupferkiesfreie Fahlerzkristalle zeigen lauter glatte Flächen; sie sind aber so selten, dass ich bekennen muss, in den Sammlungen, welche ich bis jetzt zu sehen Gelegenheit hatte, so viel ich mich dessen erinnere, keinen solchen Krystall von erheblicher Grösse gefunden zu haben. Ich kenne nur einen ziemlich grossen Fahlerzkristall von vollkommener Frische, der eben vom Rosenhöfer Gangzuge aus der Grube Alter-Segen herstammt, auf welchem sich nicht leicht Gelegenheit zur unmittelbaren Vergleichung von so verschiedenen beschaffenen Krystallen darbieten möchte. Diese Stufe, in meinem Besitze, zeigt eine ganze Zahl von

Fahlerzkristalle auf einer geraden Drusenfläche von gelbem Eisenspathe aufgewachsen. Auch Schwerspath liegt auf dem Eisenspathe, ist aber nie in denselben eingewachsen, wie die Fahlerze theilweise, sondern er liegt wie aufgegossen und fest angeschweißt, und umschließt manche Flächen der Fahlerze ebenfalls theilweise. An einigen Fahlerzen sieht man deutlich die Kupferkieshaut selbst zwischen der Fahlerz- und Schwerspathfläche. — Alles eng an einander geschmiegt. An dem einen Ende der Handstufe lag eine größere Schwerspathmasse, welche bei der Formirung des Handstückes zum Theil absprang, und dadurch einen schönen Fahlerzkristall, aus dessen Flächen zwei andere etwas hervortreten, sichtbar werden ließ. Dieser Krystall, welcher so hermetisch verschlossen gelegen hatte, sprang vom folgenden Schlage ganz aus seinem Lager heraus. Hier sind nun alle Flächen glatt und gläzend, wie polirter Stahl, primäre sowohl als secundäre, manche aber fein gereift. Dieser völlig zwischen Eisenspath und Schwerspath eingewachsene Krystall zeigt aber auch keine Spur von Kupferkies, und man erkennt an dieser Stufe, daß die rauhflächigen, mit Kupferkies umhüllten Fahlerzkristalle einen Angriff erlitten haben, welchem dieser glatte Krystall in seinem Verschlusse nicht ausgesetzt gewesen ist — dem Angriffe des Prozesses, welcher die Fahlerze von außen nach innen vorschreitend in Kupferkies verwandelte. Die Erläuterung dieses Prozesses wollen wir weiter unten versuchen.

Wo an der so eben theilweise beschriebenen Stufe der Schwerspath, der auf dem Eisenspathe fest anschließend aufliegt, so weit weggesprungen ist, daß schon die Spitzchen der sattelförmig gebogenen Eisenspathkristalle hervorragen, da sieht man noch mehrere kleinere Fahlerzkristalle, die beim Schlage zerbrochen sind. Mit der Lupe erkennt man aber hier und da auch noch ein hervorblitzendes schwarzes Krystallspitzchen von sehr kleinen Fahlerzen, welche auf dem Eisenspathe, bevor Schwerspath ihn bedeckte, wie aufgestreut liegen mochten. Wo dagegen an derselben

Stufe der Eisenspath nicht mit Schwerspath zudeckt ist, da findet man außer den großen und etwas kleineren von Kupferkies umhüllten Fahlerzen auf dem Eisenspathe kleine Pünktchen, welche unter der Lupe deutlich als Häufchen von Kupferkies erkannt werden. Diese zeigen zwar keine Tetraëdergestalt; allein die Art ihres Vorkommens, ihr Fehlen unter der Schwerspathdecke, wo die Fahlerzkristallchen sich finden, und das Fehlen der letzteren an den nicht von Schwerspath gedeckten Theilen der Eisenspathstufe, dies alles lässt kaum bezweifeln, daß diese Kupferkieshäufchen Umwandlungsproducte kleiner Fahlerzkörperchen seyen. Solche Kupferkieshäufchen, mitunter zu Flecken ausgebreitet, liegen denn auch hie und da auf Bleiglanz- und auf Zinkblendekristallen, welche sich, wie schon einmal bemerkt ist, zu dem Eisenspathe ganz wie die Fahlerze verhalten und nicht selten mit Fahlerzkristallen zusammengedrängt liegen. Nie aber fand ich, so viele Stufen vom Rosenhöfer Zuge ich auch untersuchte, weder Fahlerze noch Kupferkieshäufchen auf Schwerspath, eben so wenig auf Bitterspathkristallen, welche letztere ihrerseits über alle bisher genannten Mineralspecies der Stufen gleichmäßig verstreut liegen.

In Bezug auf das Vorkommen der Umwandlung von Fahlerz in Kupferkies ist nun noch zu erwähnen, daß auch derbe Fahlerzmassen dieselbe zeigen. Ich besitze eine Stufe vom Rosenhöferzuge, bestehend aus gelbem Eisenspathe und derbem Fahlerze, welches letztere an mehreren Stellen Krystallflächen zeigt. Hier sind aber nicht allein diese Krystallflächen sehr schön mit Kupferkieshäufchen versehen, sondern auch unregelmäßige, durch eine zarte Kluft von dem ansitzenden Eisenspathe getrennte Flächen und sogar feine Klüfte innerhalb der Fahlerzmasse selbst. Ja es finden sich an einigen Stellen hervorragende Partien, unregelmäßige Hükchen und Ecken der Fahlerzmasse, welche, ich kann es nicht anders beschreiben, ganz in Kupferkies umgewandelt sind. Andere Fahlerzstufen habe ich gesehen, an welchen derbes Fahlerz außen tombakfarbig und blau-

grün, wie Buntkupfererz, angelaufen war, andere, welche deutlich eine Umwandlung zu Kupferkies zeigten. Die meisten Sammlungen werden Belegstufen für die beschriebenen Verhältnisse aufzuweisen haben.

Betrachten wir nun noch die individuellen Verhältnisse der neuen Species, des Kupferkieses. Sprengt man ein Stück von der Kupferkieshaut eines Fahlerzkristalles, welche, wie schon erwähnt ist, auf den ersten Blick äußerst zartdrüsig erscheint, vorsichtig los, und untersucht dasselbe so viel als möglich unter guter Vergrößerung, so erkennt man, daß die dünne Platte des Kupferkieses aus sehr kleinen, eng an einander gewachsenen und gedrängten Krystallindividuen besteht, deren Spitzen auf beiden Flächen der Platte hervorragen. Diese Spitzen erkennt man grosstheils deutlich als Octaëderspitzen, oder als Kanten, welche durch das Ueberwiegen zweier Octaëderflächen gebildet werden (Hinneigung zur Hemiëdrie); allein ich glaube auch dreiflächige Spitzen, etwa Tetraëderspitzen, erkannt zu haben, was auf eine abweichende Stellung dieser Individuen hindeuten würde, und manche Formen bleiben ganz undeutlich. Die Haupt-sache ist, daß die Octaëderindividuen, so weit diese die Kupferkiesplatte bilden, alle mit ihren Grundflächen in der Ebene der von ihnen dargestellten Krystallfläche des Fahlerzes liegen, und folglich mit ihrer senkrechten Axe parallel und auf jener Ebene senkrecht stehen. Genauer bin ich nicht im Stande, die Stellungen der übrigen etwa vor-kommenden Individuen auszumitteln, und es bleibt daher die Fig. 1, Taf. II, welche ein Durchschnittsstück eines sol-chen Kupferkiesplättchens darstellt, immerhin etwas sehr ideal. Wo mehrere Kupferkiesplatten unter einander liegen, da wiederholt sich ganz dieselbe Erscheinung, wie sie so eben beschrieben worden, und die Platten schweben gleichsam mit den Krystallspitzen auf einander (Fig. 2, Taf. II).

Von besonderem Interesse ist noch ein Verhältniß, näm-lich die regelmäßige Beziehung, welche zwischen den Kan-ten der Fahlerzkristalle, so wie den Reifen der Krystall-

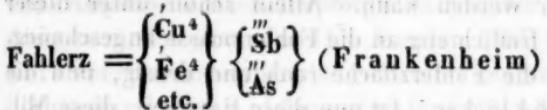
flächen (die man ja wohl als Wiederholung der Kante, welcher sie parallel sind, betrachten darf), und der Anordnung der Krystallindividuen des Kupferkieses stattfindet. Es ist schon weiter oben bemerkt worden, dass die Kupferkieshaut der Fahlerzkristalle selbst die stumpfesten Kanten der letzteren sehr rein und deutlich darstellt, und zwar viel deutlicher, als der Fahlerzkern selbst. Aber auch die Reifung, welche bei manchen Flächen der Fahlerze stets so zart ist, findet sich auf der Kupferkieshaut schärfer hervorspringend wieder. Es stehen nämlich die Kupferkiesindividuen so an einander gereiht, dass ihre Spitzen allemal in eine solche Kante oder Reifenkante fallen, welche dadurch wie eine Säge aussehen, nur etwas unregelmässig, da oft die Octaëder nicht in Spitzen, sondern in Kanten auslaufen (Fig. 3, Taf. II). Eine gewisse Regelmässigkeit in der Anordnung der Individuen scheint auch überall stattzufinden, indem auf solche Flächen, welche auf den ersten Blick gar keine Reifung zu besitzen scheinen, nicht selten, bei genauerer Betrachtung und wenn die Flächen gegen Licht und Auge günstig gerichtet sind, dennoch ebenfalls Reifen oder einen reihenweisen Verlauf der Krystallspitzen wahrnehmen lassen.

Der Fahlerzkern unter der Kupferkiesdecke verräth, außer durch die bereits beschriebene sammtartige Rauhheit seiner Flächen und die Abrundung seiner Ecken und Kanten, auch noch dadurch die erlittene Umwandlung, dass seine äussere Masse mitunter sehr wenig, mitunter aber bis zu einer gewissen Tiefe einwärts weit lockerer ist, als sein Inneres und als die äussere Masse frischer, glattflächiger Fahlerzkristalle. Es verhält sich dieselbe gegen ein schabendes Messer so milde, wie weiches Reibsblei. Jemehr man aber schabend eindringt, um so dichter und spröder wird die Fahlerzmasse, und um so glänzender die Schabfläche.

Hiemit glaube ich nun alle bemerkenswerthen Verhältnisse, welche die in Rede stehenden Pseudomorphosen von Kupferkies nach Fahlerz darbieten, so weit mir möglich,

dargestellt zu haben, außer denjenigen, welche in Betreff der chemischen Beziehungen derselben erörtert werden müssen, um die Natur dieser Bildungen zu begreifen.

Nimmt man an, was bei der Vergleichung der Formeln, welche die chemische Constitution des Fahlerzes und die des Kupferkieses ausdrücken:



und Kupferkies =  $\text{Cu}^{\text{III}}\text{Fe}$  (H. Rose) —

wohl nahe genug liegt, daß aus dem Fahlerze durch Verlust von (Sb, As) der Kupferkies entstanden seyn möchte, so stößt diese Annahme sogleich auf ein Hinderniß. Vergleicht man alle Analysen von Fahlerzen, so ergiebt sich, daß der Gehalt derselben an Kupfer (inclus. Silber) zu dem Gehalte an Eisen (inclus. Zink) sich durchschnittlich verhält etwa = 9 : 1, im Kupferkiese dagegen etwa = 8 : 7.

Außerdem ist das Eisen im Fahlerze als Fe, im Kupferkiese dagegen als  $\text{Fe}^{\text{III}}$  enthalten. Es ist also im Kupferkiese nicht nur ein relativer Zuwachs von Eisen, sondern auch von Schwefel vorhanden.

Denken wir uns aus der Fahlerzmischung den elektro-negativen näheren Bestandtheil (Sb, As) entfernt, so bleibt nicht Kupferkies, sondern *Kupferglanz* zurück, d. i. »Cu gewöhnlich mit einem geringen Gehalte von Schwefeleisen« (Hausmann). Mit einer solchen Zerlegung hat nun die vorliegende Pseudomorphose von Kupfererz nach Fahlerz jedenfalls viele Analogie, indem der Unterschied der Mischung des Kupferglanzes und Kupferkieses lediglich ein quantitativer ist. Ich mußte mir daher die Frage vorlegen, ob nicht vielleicht auch hier zunächst Kupferglanz gebildet, und dieser etwa erst durch weitere Veränderung der chemischen Mischung zu Kupferkies umgewandelt seyn möchte. Mehrere Umstände machen mir dies sehr wahrscheinlich.

Ich habe, bei der Vergleichung der äuferen Beschaffenheit der von Kupferkies bedeckten Fahlerzkristalle mit der Beschaffenheit unveränderter Fahlerzkristalle, einer dünnen, mattglänzenden, schwarzen Haut erwähnt, welche nicht gar selten die Fahlerzkörper unter der Kupferkiesdecke zunächst bekleidet, und welche leicht für Fahlerz selbst gehalten werden kann. Allein schon unter dieser zerbrechlichen, freilich eng an die Fahlerzmasse angeschmiegten, Haut ist die Fahlerzfläche rauh und drusig, und die Masse milde und locker. Ist nun diese Rauhheit, diese Mildigkeit und Lockerheit gewifs schon eine Folge und ein Anzeichen von irgend einer Verschiedenheit dieser Masse von der frischen Fahlerzmasse im Innern der Krystalle, und ist diese Verschiedenheit vermutlich eine chemische, zu deren Nachweisung man jedoch aus Mangel an Quantität nicht im Stande seyn möchte, so wäre dasselbe noch vielmehr von der bezeichneten schwarzen Haut zu vermuthen, welche offenbar vermittelnd zwischen dem Fahlerze und dem Kupferkiese liegt. Diese ist so zart und hängt dabei noch so fest mit der milden Fahlerzmasse zusammen, daß auch, abgesehen von der geringen Quantität des Stoffes, an eine sichere Analyse nicht wohl zu denken seyn möchte. Bei Löthrohrversuchen, die, um einen Unterschied von dem Fahlerze aufzusuchen, doch immer nur auf die Anwesenheit oder Abwesenheit eines Antimongehaltes gerichtet seyn konnten, fand ich einen solchen allerdings sehr merklich. Allein man kann nicht entscheiden, ob nicht die schwarze Haut etwa aus Kupfeglanz *gemengt* mit dem in der Auswanderung begriffenen Schwefelantimon bestehe. Ich glaube vermutzen zu dürfen, daß jedenfalls die schwarze Haut eine Zwischenstufe zwischen Fahlerz und Kupferkies darstellt; ja, dieser Gedanke drängt sich um so mehr auf, als man an derselben mitunter einen gelbmetallischen Schimmer zu bemerken glaubt, als beginne so eben die Umwandlung ihrer Oberfläche zu Kupferkies. Die Vermuthung auf Kupfeglanz liegt wohl am nächsten.

Da der Kupferkies der in Rede stehenden Pseudomor-

phosen nicht unmittelbar aus Fahlerz gebildet seyn kann, so bestärkte mich in der Vermuthung, dass Kupferglanz die erste Vermittlungsstufe gewesen sey, der Umstand, dass wirklich die Umwandlung von Kupferglanz zu Kupferkies in der Natur durch sichere Beispiele erwiesen ist. Blum erwähnt in seinem reichhaltigen Werke Pseudomorphosen von Kupferkies nach Kupferglanzkrystallen, welche Haidinger in Poggendorff's Annalen (Bd. 47, S. 372 und 373) zuerst beschrieben hat. Diese Pseudomorphosen sind höchst interessant und besonders für unsren Fall von Wichtigkeit, indem auch bei diesen die Umwandlung der einen Species in die andere nicht unmittelbar geschehen ist. Es hat sich nämlich hier Kupferkies gebildet aus Buntkupfererz, welches letztere selbst aber eine Pseudomorphose nach Kupferglanzkrystallen darstellt. Die Umwandlung des Kupferglanzes zu Buntkupfererz schreitet von außen nach innen vor; zuerst läuft die Oberfläche etwas bunt an; später ist nur noch der Kern der Krystalle Kupferglanz, die übrige Masse Buntkupfererz geworden; endlich ist der ganze Körper umgewandelt. Aber die Umwandlung schreitet in gleichem Sinne noch weiter; es zeigen einige dieser falschen Buntkupfererzgestalten eine äussere Schicht von Kupferkies, andere nur noch einen Kern von Buntkupfererz, andere endlich sind völlig zu Kupferkies umgewandelt. Hier liegen also drei Species vor, welche nur quantitativ sich unterscheiden, und welche in stöchiometrischer wie in genetischer Hinsicht eine Reihe bilden. Zum Kupferglanze, »Cu mit einem geringen Gehalte von Schwefeleisen«, muss ein gewisses Quantum von Eisen und Schwefel getreten seyn, um Buntkupfererz,  $Cu^3Fe$ , und ein noch gröfseres, um aus diesem Kupferkies,  $Cu^{\frac{1}{2}}Fe$ , zu bilden. Blum (S. 43) fügt hiezu die Bemerkung, dass die Umwandlung des (derben) Buntkupfererzes zu Kupferkies, sey jenes aus Kupferglanz hervorgegangen, oder als primitive Bildung zu betrachten, ziemlich häufig vorkommen möchte, und dass in jener angegebenen Entstehung, so wie in dieser weiteren Veränderung,

etwa der Grund liegen könne, weshalb die Analysen der Buntkupfererze zu so verschiedenen Resultaten führen.

Fehlt uns nun auch noch, da meine obigen Vermuthungen, in Betreff der schwarzen Zwischenhaut der mit Kupfokies bedeckten Fahlerzkristalle, eben nur Vermuthungen sind, ein Beleg für die Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Fahlerz, so können wir als solchen doch ein ziemlich identisches Beispiel substituiren. Im Fahlerze ist statt Cu theilweise Ag (Silberglanz) enthalten, und vieler Kupferglanz ist ebenfalls  $\left. \begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{Ag} \end{matrix} \right\} \text{S}$  (Silberkupferglanz). Nun findet sich wirklich Ag pseudomorph nach einem dem Fahlerze höchst ähnlich gemischten Minerale, nämlich nach Rothgulden-  
erz, = Ag<sup>III</sup> Sb. Diese Pseudomorphose hat mit einer Entstehung von Kupferglanz aus Fahlerz die einfachste Analogie.

Es ist nach dem Gesagten also wohl gerechtfertigt, in dem vorliegenden Falle, da die Pseudomorphose von Kupfokies nach Fahlerz allem Anscheine nach eine Umwandlungs-pseudomorphose ist, und diese Umwandlung keine unmittelbare gewesen seyn kann, zu ahnen, dass dieselbe durch Kupferglanz und Buntkupfererz vermittelt worden sey. Auch zeigen manche jener »Kupferkiesüberzüge« in solchem Grade das bunte Farbenspiel, welches für das Buntkupfererz charakteristisch ist, obwohl es auch dem Kupferkiese mitunter eigen zu seyn scheint, dass man wünschen muss, sich durch eine Analyse von der wahren Natur derselben überzeugen zu können. Vielleicht sind diese Ueberzüge oft wirklich Buntkupfererz, als eine Vermittlungsstufe.

Nun handelt es sich darum, wo möglich anzugeben, auf welchem Wege Kupferglanz in Buntkupfererz und Kupfokies umgewandelt seyn könne. Es sind hauptsächlich zwei Processe möglich, von denen ich denjenigen hier mit dem Verluste des Antimons am meisten im Einklang finde, welchem auch die Beschaffenheit des neugebildeten Kupfokies bei den Fahlerzen entspricht. Ich glaube keineswegs, dass man Recht daran thut, in jedem Falle, wo eine pseu-

domorphe Species sich von der ursprünglichen nur durch ein quantitatives Verhältniss unterscheidet, den Hinzutritt des nöthigen Quantum eines Bestandtheiles anzunehmen. Häufig möchte vielmehr umgekehrt ein Verlust eines Quantum des andern Bestandtheiles stattgefunden haben. — So sind z. B. manche Dolomite sehr wahrscheinlich aus mehr oder weniger Talkerdecarbonat enthaltenden Kalksteinen dadurch entstanden, dass nicht etwa weitere Quantitäten von Talkerdecarbonat hinzukamen, sondern durch kohlen-säurehaltiges Wasser, zumal Regenwasser, vorzüglich wo dieses durch eine Humusdecke eindrang, ein Theil des Kalk-erdecarbonates ausgelaugt wurde, und dabei ein anderer Theil desselben mit dem Talkerdecarbonate zu Bitterspath zusammenschoß, welcher letztere endlich gleichsam als skeletartiger Rückstand übrigblieb. Den als Bicarbonat von den eindringenden Wassern ausgelaugten Kalk findet man zum Theil schon als Tropfstein in den Höhlen und Klüften, besonders aber am Fusse der Dolomitgebirge als Tuff-kalk von den Quellen abgesetzt, wieder. — Aehnlich könnte

$\left. \begin{matrix} \text{Cu} \\ \text{aus Kupferglanz (Ag)} \\ \text{Fe} \end{matrix} \right\} \text{S ein Theil des Kupfers mit Zu-}$

rücklassung des Schwefels verschwunden, oder es könnte Schwefelkupfer theilweise verschwunden und aus Fe durch Verlust eines Quantum von Fe die Bildung von Fe mög-lich geworden seyn. Irgend ein solcher Gang scheint in unserem Falle allerdings stattgefunden zu haben.

Offenbar ist durch den Verlust des Schwefelantimons, als des negativen näheren Bestandtheiles der Fahlerzmischung, angedeutet, dass eine Art von Elektrolyse mit dem Fahlerze vorgegangen sey, bei welcher die positiveren Stoffe, Schwefeleisen und Schwefelkupfer, zunächst an dem alten Orte zurückgeblieben sind. Aber auch Eisen und Kupfer bilden einen Gegensatz, und eben so ihre Schwefelverbin-dungen. Das Eisen ist positiver, das Kupfer negativer. Verschwand vielleicht in derselben Richtung, in welcher

das Schwefelantimon ausgewandert ist, ein Theil des Schwefelkupfers? — bildete es etwa mit jenem Schwefelantimon und mit Bleiglanz den Bournonit,  $= \text{Cu}^3 \text{Sb} + 2 \text{Pb}^3 \text{Sb}$ , welcher auf dem Rosenhöfer Zuge vorkommen soll? — Einer Auswanderung von Bestandtheilen entspricht die Beschaffenheit der Kupferkiespseudomorphosen nach Fahlerz jedenfalls weit eher, als einer Aufnahme von Eisen und Schwefel, indem die Zwischenräume zwischen den Kupferkieshäuten und den Fahlerzkernen sich bei ersterer Annahme gar wohl erklären. Ich stelle obige Vermuthung nur eben als solche hin. Immer bleibt noch räthselhaft, wodurch die Umwandlung des im Fahlerze und Kupferglanze enthaltenen Fe in das Fe des Buntkupfererzes und Kupferkieses mag geschehen seyn. Ich will nicht versuchen zu viel zu erklären, zumal da die Schwefelverbindungen des Eisens im Mineralreiche bislang noch nicht genügend durch die Analysen festgestellt sind.

Gegen die Vermuthung, dass der Kupferkies, welcher die Fahlerze bekleidet, aus Buntkupfererz, dieses wieder aus Kupferglanz entstanden sey, kann keineswegs eingewandt werden, dass jene Zwischenstufen an Fahlerzen noch nicht nachgewiesen sind. Die Umwandlung scheint zwar bei vielen Pseudomorphosen jede einzelne Stufe an der ganzen Masse eines Minerals zu vollenden, bevor ein neuer Schritt beginnt; allein bei andern folgt der einen Umwandlungsstufe eine neue bereits von Atom zu Atom, so dass nur die Endstufe allein sich deutlich manifestirt. Ich habe hier zwischen Fahlerz und Kupferkies die Kupferglanz- und Buntkupfererzstufe theoretisch eingeschaltet, wie ich in der Einleitung zwischen Fahlerz und Malachit die Schwefelkupfer- (Schwefeleisen-) Stufe glaubte einschalten zu müssen, die nun durch die Pseudomorphosen von Kupferkies nach Fahlerz in der Natur wirklich nachgewiesen ist. Auch ein scheinbar summarischer Austausch muss, wenn die elektro-chemische Theorie und das Binaritätsgesetz haltbar sind, stets durch einen gesetzmässigen Proces geschehen seyn.

Eine grosse Manigfaltigkeit von Ausführungen dieses Pro-  
cesses kann jene Gesetzmässigkeit nur scheinbar verschwin-  
den lassen. Ob durch einen katogenen Vorgang Schwei-  
felantimon von Schwefelkupfer sich trennte, endlich gedie-  
genes Kupfer zurückblieb, und Anogen wieder in Kupfer-  
oxyd und endlich in Malachitumgewandelt wurde, oder ob  
die Anogenie schon bei der Schwefelkupferstufe begann, und,  
während Schwefel als Schwefelsäure zu einer andern Basis  
übergang, Kupfer oxydirte, und sodann Kohlensäure und  
Wasser aufnahm — allemal herrscht über Lösungen und  
Verbindungen dasselbe Gesetz.

In diesem Sinne behauptete ich in der Einleitung, bei  
der Betrachtung der Pseudomorphosen von Kupferpecherz,  
Kupferlasur und Malachit nach Fahlerz, dass Malachit und  
Kupferlasur, sey es in ihrer ganzen Masse, sey es von  
Atom zu Atom, die Kupferpecherzstufe müssen durchlaufen  
haben, dass Kupferpecherz eben so nicht unmittelbar aus  
dem Fahlerze hervorgegangen seyn könne, sondern zuvor  
die Stufe des Schwefelkupfer-Schwefeleisens durchlaufen  
haben müsse. Solcher Zwischenstufen zwischen Kupferpech-  
erz und Fahlerz haben wir nun im Obigen drei aufeinan-  
derfolgende kennen gelernt, Kupferglanz, Buntkupfererz und  
Kupferkies.

Jetzt lässt diese Reihe vom Fahlerze bis zum Malachite  
nur noch zwei Glieder vermissen, um auf's Vollständigste  
der Ausdruck einer Reihe von chemischen Proessen zu  
seyn, nämlich zwischen dem Kupferkiese und dem Kupfer-  
pecherze (als  $\text{Cu}, \text{Fe}^2\text{H}$  angenommen). Denn zwischen bei-  
den liegt jedenfalls der Moment, in welchem die Verbin-  
dung von Schwefel und Kupfer sich löste, und dann Ku-  
pfer sich mit Sauerstoff verband (um zunächst vom Kupfer  
allein zu reden), also die Stufe des freien Cu. Bei der  
Aufnahme von Sauerstoff bildete sich aber aus dem Kupfer  
zuerst, wie gewisse Kupferpecherze es veranschaulichen,  $\text{Cu}$   
(Rothkupfererz), und dann erst  $\text{Cu}$ , welches in den ange-  
deuteten Kupferpecherzen von ersterem begleitet ist. Manche

Kupferpecheranalysen haben Kupferoxydul, andere Kupferoxyd ergeben <sup>1)</sup>).

Gediegenes Kupfer findet sich nicht selten auf Lagerstätten von Schwefelkupfererzen, wo sehr vieles dafür spricht, dass dasselbe aus Schwefelkupfer entstanden sey. Ebenso findet es sich insbesondere auch auf den Kupferzlagertätten der Zechsteinformation, im Kupferschiefer und Zechsteine, welche so häufig zugleich Fahlerze führen, und unter andern auch zu Biber, Kamsdorf u. a. O., an welchen die verschiedenen Umwandlungsstufen, vorzüglich die Pseudomorphosen von Kupferlasur und Malachit nach Fahlerz, sich finden. Und das Rothkupfererz, Cu, begleitet diese alle ebenfalls in ähnlicher Weise. Fehlen uns daher für die Umwandlungsreihe der Fahlerze Belege zu diesen Umwandlungsstufen, so findet die theoretische Betrachtung doch Anhaltspunkte und Analogien genug. Man möchte die Auffindung von Pseudomorphosen aller jener Zwischenstufen vorschreiben, und auffordern, dieselben aufzusuchen. Denn es braucht nur an einem Orte der katogene Proces erst eben im Beginnen überrascht zu werden, um Kupferglanz, so wie Buntkupfererz pseudomorph nach Fahlerz zu finden, und wo der selbe Proces beharrlich genug fortgedauert hat, müsste Kupfer sich finden in den Gestalten des Fahlerzes.

Es lassen sich die überzugartigen Pseudomorphosen von Kupferkies nach Fahlerz auch noch in der Natur selbst, abgesehen von obiger theoretischen Verbindung, mit Kupferlasur und Malachit in Verbindung bringen, indem nämlich die Kupferkieshaut selbst mitunter bereits diese Umwandlung erlitten hat. Leonhard a. a. O. fügt zu den Worten, dass die Fahlerzkristalle oft durchaus bekleidet seyen mit einem Ueberzuge von Kupferkies, hinzu »seltner von Kupferlasur«. Zu diesem Vorkommen gehört eben dasjenige, welches Haidinger, und nach ihm Blum, als Pseudomorphose von Kupferlasur nach Fahlerz beschrieben haben. Haidinger sagt (s. Blum, Nachtrag, S. 121), man

1) Noch andere Kupferoxydhydrate.

bemerke eine krystallinische Haut von Kupferlasur, genau die Oberfläche, gewissermassen das Gehäuse von Fahlerzdodecaëdern bildend, im Tyrolier Dolomite von Kogel bei Brixlegg. Ob hier die Kupferlasurhaut aus einer Kupferkieshaut, oder unmittelbarer, etwa nur durch Kupferglanz vermittelt, aus Fahlerz hervorgegangen sey, bleibt natürlich, wo kein Zusammenvorkommen entscheidet, dahingestellt. Allein wahrscheinlicher ist die Vermittlung durch Kupferkies auf dem Rosenhöfer Zuge, wo in seltenen Fällen gleichfalls Kupferlasur vorkommt. Die Umwandlung von derben Fahlerzmassen zu Kupferlasur ist, nach Blum, ziemlich häufig; dieselbe findet sich aber auch, nach demselben Autor, bei Fahlerzkristalldrusen, bei denen aber, wie nicht zu verwundern, die Formen des Fahlerzes nur sehr undeutlich erhalten geblieben sind. — Es ist ferner eine gar häufige Erscheinung, daß die Kupferkieshaut der Fahlerze mit Malachit bedeckt oder auch völlig in Malachit umgewandelt ist, sey es auf Krystallen oder auf derben Massen. — Steht nun zwar Malachit zur Kupferlasur in einem elektro-negativeren Gegensatze, und finden sich allerdings gleich anogene Pseudomorphosen von Malachit nach Kuperlasur, so wird doch die Bildung des Malachites aus dem Kupferpecherze auch unmittelbar erfolgen können, und eben so wenig die Vermittlung der Kupferlasurstufe in jedem Falle nothwendig zu vermuten seyn, als zwischen der Stufe des freien Metalles und der Kupferglanzstufe erst die bloß quantitativ verschiedenen Bildungen von Buntkupfererz und Kupferkies stattgefunden haben müssen.

Ich habe weiter oben die relative Zunahme des Schwei-leisens in der äusseren Masse der Fahlerze, welche bei der Bildung des Kupferkieses nothwendig stattgefunden haben muß, durch eine Auswanderung des Kupfers von der Oberfläche der Krystalle zu erklären gesucht. Für diese Ansicht bieten die Kupferlasur- und Malachitpseudomorphosen nach Fahlerzformen noch einen weiteren Anhaltspunkt dar. Es sind nämlich diese von einer Lage von Brauneisenocher bedeckt, dessen Bildung sicher durch Umwand-

lung des im Fahlerze enthaltenen Schwefeleisens erklärt werden muss. Bei Pseudomorphosen von Kupferlasur findet sich Brauneisenocher auf der Oberfläche angesammelt, bei solchen, welche aus derbem Malachite bestehen, ist der Brauneisenocher außerdem fein in der ganzen Masse des Malachites vertheilt. Am Vollkommensten ist die Ausscheidung des Brauneisenochers bei Pseudomorphosen von Malachit nach Kupferlasur. Das Eisen, als positiver im Gegensatz zum Kupfer, ist in seinen Fortschritten in negativer Richtung rascher. Es nimmt außer Sauerstoff schon Wasser auf, während das Kupfer erst Sauerstoff allein aufnimmt; so liegt es im Kupferpecherze vor. Auch muss in dieser Beziehung wohl noch der Bemerkung Leonhard's gedacht werden, dass die Fahlerzkristalle sich durch Einwirkung der Atmosphärieren mit einem *rostartigen* Anfluge überdecken. Alles das erklärt sich ganz wohl durch den Umstand, dass das Schwefeleisen einen elektro-positiveren Gegensatz zum Schwefelkupfer bildet.

Fasse ich jetzt alle betrachteten Umwandlungsstufen, welche die einzelnen Momente eines chemischen Proesses der Umwandlung von Fahlerz zu Kupferkies gleichsam documentiren, als ob auf jeder Stufe einmal hemmend in denselben eingegriffen wäre, um eine Belegprobe zu erhalten, schliesslich noch einmal zusammen, so stellt sich folgende Reihe heraus:

#### I. Fahlerzstufe.

#### II. Schwefelmetallstufe.

Schwefelantimon ist verloren gegangen.

a) *Kupferglanz*. Schwefelantimon allein ist verloren gegangen.

Beleg (in Ermanglung von Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Fahlerz): Silberglanz nach Rothgüldenerz.

b) *Buntkupfererz*. Außer dem Verluste des Schwefelantimons ist auch noch durch die Abnahme des negativen Kupfers im Verhältnisse zum positiveren Eisen

ein weiterer katogener (reducirender) Fortschritt geschehen.

Belege: Pseudomorphosen von Buntkupfererz nach Kupferglanz (vielleicht auch Buntkupfererz nach Fahlerz).

c) *Kupferkies*. Noch weiterer katogener Fortschritt durch Abnahme des Kupfers gegen das Eisen. Weiter fortgesetzt gedacht, würde dieser Fortschritt zur Bildung von Schwefelkies führen.

Belege: Pseudomorphosen von Kupferkies nach Pseudomorphosen von Buntkupfererz nach Kupferglanz; Pseudomorphosen von *Kupferkies nach Fahlerz*.

### III. Metallstufe.

Der Schwefel geht andere Verbindungen ein, und die Verbindung desselben mit Kupfer und Eisen ist folglich aufgehoben. Schluss des katogenen Fortschrittes:

Kupfer (Eisen).

### IV. Metalloxydulstufe.

Beginn des anogenen Processes. Das Kupfer verbindet sich anogen mit der kleinsten Menge von Sauerstoff zu Kupferoxydul; es bildet als solches das Rothkupfererz, und ist in manchen Kupferpecherzen enthalten.

### V. Metalloxydstufe.

Das Kupferoxydul ist durch Aufnahme von Sauerstoff nunmehr zu Oxyd geworden; so ist es hauptsächlich im Kupferpecherze enthalten. (Das Eisen ist bereits Oxydhydrat, mitunter das Kupfer gleichfalls.)

Belege: Pseudomorphosen von Kupferpecherz nach Kupferkies; Pseudomorphosen von *Kupferpecherz nach Fahlerz*.

## VI. Metallcarbonat und Hydratstufe.

Durch Aufnahme von Kohlensäure, und mehr oder weniger Wasser schreitet der anogene Proces weiter fort.

- a) *Kupferlasur*. Belege: Pseudomorphosen von Kupferlasur nach Kupferpecherz; von Kuperlasur nach Rothkupfererz; von Kupferlasur nach Kupfer; von Kupferlasur nach Kupferkies, Buntkupferglanz und Kupfererz; von *Kupferlasur nach Fahlerz*.
- b) *Kupfermalachit*. Enthält mehr Kupferoxydhydrat im Verhältnisse zum Kupferoxydcarbonate, und ist daher analog der anogenen Bildung von Brauneisenstein nach Eisenspath. Belege: Pseudomorphosen von Malachit nach Kupferlasur; von Malachit nach Kupferpecherz; von Malachit nach Rothkupfererz; von Malachit nach Kupfer; von Malachit nach Kupferkies, Buntkupfererz und Kupferglanz; von *Malachit nach Fahlerz*.

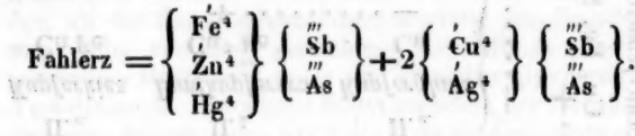
Anmerkung 1. Einige von den angeführten Pseudomorphosen sind bislang nur an derben Mineralien, nicht an Krystallen aufgefunden. *Sapienti sat.*

Anmerkung 2. Dafs wir mitunter und nicht gar selten an der Oberfläche eines Krystalles die ganze Umwandlung vollendet finden, während der grosse Theil seiner inneren Masse noch unverändert (oder wenigstens unmerklich verändert) ist, kann weit eher erklärt werden, als das Beisammenvorkommen völlig umgewandelter und völlig verschont gebliebener Krystalle in einer gemeinsamen Druse und unter den scheinbar gleichartigsten Verhältnissen. Einestheils findet zwischen der Oberfläche und dem Innern eines Krystals stets ein Gegensatz statt; anderntheils ist eine als Rinde neugebildete Species ganz selbstständig und weitere Umwandlungen für sich zu erleiden fähig, während sie einen Schutz für die innere Masse bildet.

Folgendes Schema möge die ganze Reihe der Umwandlungsstufen, welche den chemischen Proces der Umwandlung von Fahlerz in Malachit darstellen, versinnlichen und zugleich die Elektricitätsverhältnisse derselben vor Augen führen.



Um nun zurückzukommen auf das in der Einleitung beührte Verhältniß dieser Pseudomorphosen zum Binaritätsgesetze, darf wohl als ein Resultat dieser Zusammenstellung ausgesprochen werden, daß die ganze Reihe der betrachteten Umwandlungsstufen, welche zwischen dem Fahlerze und dem Kupfermalachite liegen, vollkommen jenem Gesetze entspricht. Wir sehen keineswegs ein regelloses, summarisches Verschwinden von Bestandtheilen, und wir schließen daraus, daß die umwandelnden Agentien nicht alle verschiedenartigen Bestandtheile ohne Wahl gleichmäßig berührten, und daß folglich nicht alle jene Bestandtheile in gleicher Nähe mit einander verbunden seyn können. Wir sehen nicht zuerst den Schwefel verschwinden und ein Kupfer- (Eisen-) Antimonid zurückbleiben, sondern es verschwindet Schwefelantimon und es bleibt Schwefelkupfer (Schwefeleisen), und wir schließen daraus, daß die entfernten Bestandtheile auch im Fahlerze auf solche Weise zu näheren Bestandtheilen verbunden waren. Wir finden aber auch Schweleisen und Schwefelkupfer in einem entschiedenen Gegensatze, und dies redet gar sehr der Annahme das Wort, daß im Fahlerze Schweleisen-Schwefelantimon verbunden sey mit Schwefelkupfer-Schwefelantimon, wie dies die Formel von H. Rose so schön ausdrückt:



Schließlich kehre ich zurück zu den Rosenhöfer Gangstufen. Das Quergestein (Gebirgsgestein), in welchem der Gang aufsetzt, ist eine feinkörnige Grauwacke, welche von vielen Absonderungsklüften durchsetzt wird. Die Gänge sind solche Klüfte von bedeutender Ausdehnung, und die selben Mineralstoffe, welche die Gänge erfüllen, werden auch auf schmalen Trümmern getroffen, die nicht selten mit

einer gröfseren Gangkluft in Verbindung stehen. Die Wände der Gangkluft sind bekleidet mit gelbem Eisenspathe (Spath-eisenstein), der die Hauptgangart bildet. Weniger allgemein ist der Eisenbraunspath, welcher übrigens ganz die Verhältnisse des Eisenspathes theilt und im Folgenden nicht besonders berücksichtigt werden soll. Der Eisenspath ist durchaus krystallinisch und an seiner Oberfläche mit satelförmig gebogenen Rhomboëderspitzen bedrust, dabei oft zu Halbkugeln, oder, wie der Bergmann es nennt, knospenförmig gruppirt. Er überzieht die Grauwackenwände oft nur  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Zoll dick, oft aber ist er bedeutend angehäuft. Nicht selten ist Quarz mit dem Eisenspathe verwachsen und einzelne Bergkrystalle liegen in den Eisenspathdrusen. Ferner ist der Eisenspath durchstäubt von sehr kleinen Krystallchen von Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende und Fahlerz, besonders dem ersten und dem letzteren. Der Bleiglanz ist von diesen das hauptsächlichste Erz, und nicht selten in grofsen Massen mit dem Eisenspathe verwachsen. Kupferkies und Schwefeleisen stehen sehr zurück, und kommen eigentlich immer nur schweißenweise, als Anflug, als krystallinischer Ueberzug der Fahlerze, oder in krystallinischen Häufchen wie auf die übrigen Mineralien aufgestreut vor. Die Fahlerze, Bleiglanz- und Zinkblende Krystalle ragen grofsentheils halbfrei aus dem Eisenspathe hervor oder liegen auf demselben. Allein alle bisher genannten Mineralien, außer dem Kupferkiese (und Schwefelkiese?), sind so mit einander verbunden, dass man ihre Bildung nur durch gleichzeitige Ausscheidung aus einer gemeinsamen Masse ansehen kann. Es liegt nach allen Verhältnissen nahe hiebei an einen Quellabsatz zu denken, welcher an den Wänden der Gangspalte sich anlegte. Alle jene Stoffe mögen leicht in einem Mineralwasser vorhanden gewesen, und wohl aus der Grauwacke selber, welche ein höchst gemengtes Gestein ist, ausgelaugt worden seyn. Man würde auch den Kupferkies zu diesen Mineralien unbedingt stellen müssen, wenn nicht derselbe grofsentheils jüngerer Entstehung und zumal durch Umwand-

lung des Fahlerzes gebildet wäre. — Jünger als die bisher genannten Mineralien ist ebenfalls entschieden der Schwer-spath, welcher stets auf dem Eisenspathe liegt und eben so häufig Fahlerz, Bleiglanz und Zinkblende bedeckt. Interessant ist sein Vorkommen in der sogenannten Hahnen-kammgruppierung auf dem knospenförmigen Eisenspathe.

Nachdem alle diese Mineralspecies auf dem Gange bereits gebildet und von einander geschieden waren, muss nun der Gang in veränderte Verhältnisse gekommen seyn, unter welchen die katogene Umwandlung der Fahlerze, die Bildung der Kupferkiesdecke aus denselben, vor sich ging. Vielleicht irren wir nicht sehr, wenn wir die Ursache desselben in der geognostischen Tieferstellung des Ganggebirges suchen, und der damit verbundenen Temperaturerhöhung (keineswegs durch unterirdisches Feuer, sondern einfach durch den vermehrten Druck) einen wesentlichen Anteil an der Elektrolyse der Fahlerze zuschreiben. Dafs der Gang vor diesem Processe Bewegungen unterworfen gewesen ist, beweist der Umstand, dafs man manche Kry-stalle durchbrochen und später durch neue Stoffe wieder unregelmässig verbunden, und dafs man Fahlerz- und Eisenspathmassen zerklüftet, und diese Kluftflächen, so weit sie aus Fahlerz bestehen, mit Kupferkies überzogen findet.

In diesen Verhältnissen ist jedoch der Gang auch nicht geblieben, sondern er ist in neue Verhältnisse eingetreten, welche anogenen Processen günstig waren, da unter diesen die Fahlerze und Kupferkiese grossentheils in Kupferlasur oder noch weit häufiger in Malachit umgewandelt werden konnten. Unter diesen Verhältnissen sind auch endlich die ganzen, so veränderten Gangstufen, mit neugebildeten Bitterspathrhomboëderchen und einzelnen sehr kleinen, klaren Schwerspathkristallen übersät worden. Diese letzten beiden Mineralien sind nie mit einem anderen Minerale besetzt, selber aber über alle anderen verstreut und somit sicher zuletzt gebildet, wahrscheinlich zugleich mit Kupferlasur und Malachit. Zu dieser Periode gehört auch noch die Umwandlung des Eisenspathes in Brauneisenstein,

welche sich sehr gewöhnlich findet. Den Bitterspath als krystallinischen Anschufs aus einsickerndem Wasser zu betrachten, scheint der Beschaffenheit der Stufen zu entsprechen. Der anogene Proces dauerst gegenwärtig auf den Gängen noch fort, und wir denken an die Erhebung des Gebirges zu seiner jetzigen Stellung als Ursache desselben.

Mögen diese wenigen Andeutungen genügen: ich scheue mich zu viel zu erklären; dieses Feld der Wissenschaft ist noch zu wenig betreten. Vielleicht war ich schon zu freimüthig in der Darlegung meiner Ideen. Ein recht gründliches Studium der Gänge des Harzgebirges würde in hohem Grade geeignet seyn, wissenschaftliche Fortschritte im Gebiete der noch so unbekannten Physiologie des Mineralreiches zu begünstigen, und es wäre sehr zu wünschen, dass diese Kunst nicht ferner von so Wenigen anerkannt wird, denen ihre Stellung die Benutzung derselben zunächst zur gerechten Anforderung machen sollte. Allein dieser Wunsch wird sicher unerfüllt bleiben, so lange am Harze Jurisprudenz, mit Nepotismus verbrüdert, die gründliche Mineralogie verkümmert und sich mit eitem Dilettantismus ausstift.

---

#### IV. Ueber das Meteoreisen von Seeläsgen bei Schwiebus; von W. G. Schneider,

Dr. philos. in Breslau.

---

In dem 73. Bande dieser Annalen, No. 2, S. 330 bis 336, sind zwar schon einige vorläufige Notizen über die Auffindung eines Meteoreisens bei Seeläsgen von den HH. Prof. Göppert und Glocker mitgetheilt worden, zu deren Bichtigung und Vervollständigung ich jedoch noch Einiges nach Mittheilungen des Hrn. Hartig beizufügen habe.

Ein Bauer von Seeläsgen ließ vor mehreren Jahren auf einer dicht am Nieschlitzer See gelegenen feuchten Wiese einen Graben zur Ableitung der Feuchtigkeit nach dem See

hin aufwerfen, und fand bei dieser Gelegenheit eine Eisenmasse zwischen Geschieben von Urgebirgssteinen in einer Tiefe von etwa 6 bis 7 Ellen; der Bauer verkaufte dieselbe an den Schmied und Eisenhändler Jähnsch in Züllichau, wo sie dann von Hrn. Hartig vorgefunden wurde.

Nachrichten über die Erscheinung und das Niederfallen dieser Meteormasse scheinen nicht vorhanden zu seyn, indem dieses Meteor wahrscheinlich des Nachts, und wenn es nicht zersprungen, auch ohne groses Geräusch herabgekommen ist.

Die Eisenmasse, im Gewicht von 218 Pfund, ist mit einer stellenweise papierdünnen, meist aber  $\frac{1}{4}$  bis sogar  $\frac{3}{4}$  Par. Linien dicken Rinde von schwarzbraunem Eisenoxyd überzogen, woraus zu schließen, dass dieselbe ein Paar Jahrhunderte in der Erde gelegen haben mag. Ihre Gestalt <sup>1)</sup> ist, wie die Figur auf Tafel I zeigt, eine unregelmässige, aus dem kugelförmigen in's eiförmige übergehende, mit stumpfer Spitze und breiter Basis; von der Spitze geht nach hinten zu eine Fläche fast senkrecht nach der Basis herab; zwei gegenüberliegende Seitenflächen sind breit und etwas zusammengedrückt, wodurch oben zwei stumpfe Kanten entstehen, welche eine schmälere, von der Spitze aus schräg, dann fast senkrecht und gewölbt nach der Basis zugehende Fläche einschliessen.

Die Höhe der Masse betrug 1 Fuß  $2\frac{1}{4}$  Zoll Par. M.; der kleinere Durchmesser der Basis 10 Zoll 8 Linien, der grössere 1 Fuß  $\frac{3}{4}$  Zoll; der grössste Umfang der Masse 3 Fuß 3 Zoll und 10 Linien. Flache und tiefe Gruben von verschiedener Grösse, mitunter sehr weit und tief, wechseln mit zuweilen sehr stark hervortretenden Buckeln auf der Oberfläche der Masse, nur die Basis und die von der Spitze schräg verlaufende Fläche haben die wenigsten und seichtesten Aushöhlungen. — Aus der ziemlich abgerundeten Gestalt der Masse lässt sich wohl mit einiger Sicherheit

1) Die Beschreibung und eben so die Zeichnung ist nach einem genauen Gypsummodell, welches ich vor der Zertheilung der Eisenmasse anfertigen ließ, entworfen.

schliesen, das sie bei ihrem Niederfalle aus der Atmosphäre nicht zersprungen, sondern in ihrer Integrität herabgekommen sey.

Das Innere der Meteormasse ist dichtes gediegenes Eisen von lichtstahlgrauer Farbe mit gelblichem Schimmer; feine zickzackförmige Sprünge, welche besonders auf polirten Flächen deutlich hervortreten, durchziehen die ganze Masse des Eisens nach allen Richtungen, und sondern, sich unter einander verbindend, gleichsam Zellen ab. Das Eisen ist an sich weich, lässt sich aber wegen dieses Umstandes und wegen der vielen Einmengungen schwierig zersägen. Schwefelkies ist in aufserordentlicher Menge und auf mannigfaltige Weise in der Eisenmasse eingesprengt, bald in kleinen Parthien hier und da zerstreut, bald als ungleichbreite geschlängelte, meist unter einander zusammenhängende Adern die ganze Masse durchziehend, bald als isolirte Kerne von sehr verschiedener Grösse auftretend; letztere sind entweder von unregelmässiger oder kugliger Gestalt, und haben nur 1 bis  $2\frac{1}{2}$  Lin. Durchmesser, oder sie sind lang, cylindrisch, von 4 bis  $6\frac{1}{2}$  Linien, sogar von 8 Linien Durchmesser, und von 1 bis selbst  $3\frac{1}{2}$  Zoll Länge; an einem Exemplar fand sich ein ausnahmsweise großer Kern, von der Rinde aus nach dem Innern, zunächst der Rinde von  $10\frac{1}{2}$  Linie Durchmesser, welcher sich alsbald bis zu 1 Zoll  $7\frac{1}{2}$  Linie Durchmesser erweiterte, und dann wieder bis zu 1 Zoll 2 Linien Durchmesser sich verengerte und eine Länge von 2 Zoll 8 Linien hatte. Der Schwefelkies hat verschiedene Färbung und Dichtigkeit; meist ist er graulichbraun, zuweilen in's Speisgelbe geneigt, seltener tombackbraun oder bläulich angelaufen, von schwach halbmättischem Glanze; die meist kleinen Parthien von letzterer Färbung sind dichter und nehmen etwas Politur an, während die Kerne von ersterer Färbung mehr körnig sind und keine Politur annehmen. Das Strichpulver ist graulich-schwarz; die Spaltbarkeit octaëdrisch.

Dieser leicht zerreibliche Schwefelkies weicht von den in dem Braunauer Metoreisen (und eben so von den in

dem Eisen von Sevier-County, St. Tennessee) enthaltenen Einschlüssen wesentlich durch sein Verhalten gegen die Chlorwasserstoffsäure ab, welche nur bei starker andauernder Erhitzung darauf einzuwirken, und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas denselben aufzulösen vermag.

Der Bruch des Seeläsgener Meteoreisens ist feinkörnig, nach den Structurflächen, deren jedoch nur eine hervorzutreten pflegt, ausgezeichnet großblättrig und von fast zinnweißer Farbe; nur in einem einzelnen Falle glückte es (die einzige Type befindet sich in meiner Sammlung) zwei rechtwinklig sich schneidende prachtvolle Spaltungsflächen, welche einen scharfkantigen säulenförmig verlängerten Würfel darstellen, zufällig bei Abtrennung eines Abschnittes von der Masse zu gewinnen. Leider lässt sich wegen der zahlreichen feinen Sprünge und Adern von Schwefelkies nicht immer ein guter Bruch darstellen; vielmehr zerklüftet das Eisen häufig bei gewaltsamer Trennung nach jenen Sprüngen, und zeigt sich auf den Zerklüftungsflächen von schlackenartigem und zackigem Ansehen mit einem erdigen Ueberzug von schwarzbrauner Färbung; die zackenförmige Bildung, welche an die ästigen Zacken des Pallas'schen Meteoreisens erinnert, und mitunter sich blechartigen Gestalten nähert, zeigt sich vorzüglich häufig und in größerer Ausdehnung zunächst der Rinde, und zwar vorzüglich dort, wo an der Oberfläche die größten und tiefsten Gruben sich befinden. Zahlreiche Parthien, namentlich vollkommene Kugeln von graulichbraunem Schwefelkies befinden sich zwischen den Höhlungen der Zacken und schlackenähnlichen Parthien, deren Entstehung wahrscheinlich der theilweise erfolgten Zersetzung desselben durch von außen eingedrungene Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. Die Structurflächen zeigen sich bei gewaltsamer Trennung dieser zackigen Bildungen von ganz besonderer Größe und Schönheit, jedoch nur nach einer Richtung.

Platten dieses Meteoreisens, behufs der Aetzung fein polirt, werden von verdünnter Salpetersäure sehr schnell und stark angegriffen; es bilden sich aber keine Wid-

mannstätt'schen Figuren, sondern nur körnige Hervorragungen, welche von einzelnen sehr kurzen, feinen, meist nach derselben Richtung gehenden Linien unterbrochen werden; die feinen Sprünge bilden sich zu tieferen Furchen, welche die Fläche in geschlängelten Linien durchziehen und unregelmäßige Zellen bezeichnen. Eine blau angelaufene Platte zeigt gleichfalls keine Figuren; die blaue Färbung tritt nicht gleichmäßig, sondern bald intensiv, bald verwischt, zuweilen nur in einzelnen kleinen Flecken auf; hier und da zeigen sich auch einige kleine rothe Flecken; die Adern, welche die Fläche durchziehen, sind in einiger Ausdehnung bräunlichgelb eingefasst, welche Färbung sich allmälig in die blaue verwässt.

Hr. Prof. Dr. Duflos hat die Güte gehabt, eine chemische Untersuchung des Seeläsgener Meteoreisens vorzunehmen, welche an meine Beschreibung des Äußern und Innern dieser Eisenmasse sich anschließend hier mitgetheilt wird.

---

## V. *Chemische Zerlegung der Meteoreisenmasse von Seeläsgen; von A. Duflos.*

---

Das spec. Gew. dieser Masse beträgt 7,63 und 7,71.

26,96 Grm. in einem einzigen Stück wurden in einer mit einem Gasableitungsrohr versehenen Kochflasche mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, und bis zum vollständigen Zerfallen des Stücks gelinde erwärmt. Das sich entwickelnde Gas wurde in eine zweite Kochflasche mit flachem Boden, worin sich etwas gesättigtes Bromwasser befand, geleitet. Dieses hatte zur Absicht, das sich etwa entwickelnde Arsenwasserstoffgas zu zersetzen und in Arsen-säure überzuführen. Nach vollendeter Lösung konnte jedoch in dieser Flüssigkeit nicht die geringste Spur Arsen nachgewiesen werden.

Die gewonnene Metalllösung wurde von den ungelöst gebliebenen metallisch-glänzenden Flittern durch Filtriren getrennt, das Filter selbst nach vollständigem Aussüßen getrocknet und gewogen. Es zeigte eine Gewichtszunahme von 0,22 Grm. = 0,834 Proc. Dieser Rückstand enthielt, außer den genannten metallisch-glänzenden Flittern, noch geringe Spuren von Schwefel, Kieselsäure und Kohle (Graphit) eingemengt.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängert und lose bedeckt durch 24 Stunden hingestellt. Nach dieser Zeit hatte sich ein schmutzig-weisser Absatz gebildet. Die Flüssigkeit wurde davon abfiltrirt, der Absatz selbst in einem Filtrum gesammelt und mit ausgekochtem Wasser wohl ausgesüsst. Das Filter wurde hierauf mit einer erwärmten verdünnten Lösung von frisch bereitetem Kalium-Sulhydrat wiederholt übergossen, und darauf mit Schwefelwasserstoffwasser von Neuem ausgesüsst. Das alkalische Filtrat erlitt beim Uebersättigen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure eine rein weisse Trübung, und ein ähnlicher Niederschlag lagerte sich allmälig ab, welcher nur aus Schwefel bestand. Es war somit auch hier kein Arsen und eben so auch kein Zinn nachzuweisen. Das Filter, worin nach dem Aussüßen mit Kalium-Sulhydrat und Schwefelwasserstoffwasser eine geringe Menge eines schwarzen Körpers zurückgeblieben war, wurde auf einer Thonplatte ausgebreitet in der Wärme getrocknet, darauf in einem Porcellanschälchen verbrannt. Der Rückstand wurde mit ein wenig sehr stark verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure übergossen, abermals eingetrocknet und dann mit Salmiakgeist ausgezogen, wodurch eine schönblaue Flüssigkeit sich bildete. Diese wurde filtrirt, das Filtrat in einem Porcellanpfännchen eingetrocknet, der Rückstand sodann mit sehr verdünnter Kalilösung gekocht, wodurch ein schwarzer Niederschlag von Kupferoxyd entstand, welcher in einem gewogenen Filter gesammelt und anhaltend ausgesüsst wurde. Das Filter sammt Inhalt wurde zuletzt über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 0,035 Grm. = 0,028 Grm. metallischen Kupfers = 0,104 Proc.

Die vom Kupfer befreite Flüssigkeit wurde nun behufs der Ueberführung des Eisenchlorürs in Chlorid concentrirt, darauf Chlorwasserstoffsäure und in kleinen Portionen chlor-saures Kali zugefügt. Darauf wurde die Lösung bis zur Trockne verdunstet, und der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. Es blieb Kieselsäure ungelöst zurück, welche nach vollständigem Aussüßen und Trocknen 0,650 Grm. wog. Diese entsprechen 0,312 Grm. oder 1,157 Proc. Kiesel.

Aus der Eisenchloridlösung wurde mittelst kohlensauren Baryts das Eisen niedergeschlagen. Der aus Eisenoxydhydrat und dem überschüssig angewandten kohlensauren Baryt bestehende Niederschlag wurde nach vollständigem Aussüßen von Neuem in Chlorwasserstoffsäure gelöst, zuerst mittelst Schwefelsäure der Baryt und darauf aus dem zehnten Theil von dieser Lösung durch Eingießen in erhitzten überschüssigen Salmiakgeist das Eisenoxyd ausgefällt. Nach dem Trocknen und Wägen betrug es 3,45 Grm., also für das Ganze 34,5 Grm. = 24,16 oder 90 Proc. Eisen.

Die durch das Aussüßwasser stark verdünnte eisenfreie Lösung wurde behufs der Abscheidung des Kobalts mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, Bromwasser bis zur deutlich gelben Färbung, und einige Zeit darauf kohlensaurer Baryt in einem Ueberschus zugefügt. Das Ganze blieb unter öfterem Umrüben 12 Stunden stehen. Das Abgelaerte wurde endlich in einem Filter gesammelt, und nach vollständigem Aussüßen aus dem mittelst des Glasstabes durchbohrten Filter in ein Becherglas gespült, darauf in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mittelst Schwefelsäure der Baryt ausgefällt. Die barytfreie Lösung wurde verdunstet, um einen grossen Theil der freien Chlorwasserstoffsäure zu entfernen. Der Rückstand wurde mit etwas Wasser verdünnt und Aetzammoniak in Ueberschus zugefügt, wobei noch eine geringe Menge Eisenoxyds sich abschied. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Kochen mit Aetzkali das Kobaltoxyd niedergeschlagen, in einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgesüft und zuletzt durch Ueber-

gießen des Filters mit erwärmer stark verdünnter Schwefelsäure, zu welcher vor dem Aufgießen etwas schweflige Säure zugesetzt worden, aufgelöst. Die Auflösung hinterliess beim Verdampfen in einem gewogenen Platinschälchen, wobei zuletzt die Hitze bis zum schwachen Glühen gesteigert wurde, 0,306 Grm. schwefelsaures Kobaltoxyd = 0,117 Grm. oder 0,434 Proc. Metall.

Die vom Kobalt mittelst kohlensauren Baryts getrennte, aber noch in freier Kohlensäure gelösten kohlensauren Baryt und freies Brom enthaltende Flüssigkeit wurde in einer Kochflasche schnell zum Sieden gebracht. Als bald schied sich alles Nickel und damit auch das Mangan, beide im Zustande von Hyperoxyd, ab. Gleichzeitig fiel auch etwas kohlensaurer Baryt mit nieder. Der gesammte Niederschlag wurde in einem Filter gesammelt, das Filter darauf durchstochen, der Inhalt in ein Becherglas gespült, Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaction zugefügt, und das Ganze in gelinder Wärme digerirt. Die Flasche, worin durch Erhitzung die Fällung des Nickels bewirkt worden war, und deren Wandungen mit einem dünnen Ueberzug von Oxyd überkleidet waren, wurde ebenfalls mit etwas sehr stark verdünnter Salpetersäure, welche diesen Ueberzug hinwegnahm, gespült, und die vereinigten salpetersäurehaltigen Flüssigkeiten filtrirt. In dem Filter blieb das Manganhyperoxyd zurück. Es wurde durch Uebergießen mit schwefriger Säure in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt und aufgelöst. Die Lösung, in einem gewogenen Platinschälchen verdunstet und allmälig bis zum Glühen erhitzt, hinterliess 0,675 Grm. Rückstand = 0,247 Grm. oder 0,912 Proc. Manganmetall.

Die im Vorhergehenden erhaltene Nickeloxydlösung wurde zuerst mit Schwefelsäure und darauf heiß mit Kali gefällt. Das Nickeloxydhydrat wurde gesammelt, ausgestüst, getrocknet und geäthert. Das also gewonnene Nickeloxyd wog 1,812 Grm. = 1,431 Grm. oder 5,308 Proc. Nickelmetall.

Es haben sich somit als Bestandtheile des untersuchten Meteoreisens ergeben in 100 Theilen:

Eisen	90,000
Nickel	5,308
Kobalt	0,434
Mangan	0,912
Kupfer	0,104
Kiesel	1,157
Rückstand	0,834

98,749.

Der im Meteoreisen von Seeläsgen in großer Menge eingewachsene Körper besteht zum größten Theil aus Schweißeisen, entwickelt daher mit Chlorwasserstoffssäure reichlich Schwefelwasserstoffsgas, hinterläßt aber dabei, außer einigen metallischen glänzenden Blättchen und kleinen Partikelchen von Graphit, eine nicht unbedeutende Menge eines leicht abschlämmbaren braunen, stark absärbenden Rückstandes, welcher in den stärksten Säuren unlöslich ist, auch vor dem Löthrohr vom Borax und Salpeter nicht aufgenommen wird, wohl aber von Soda unter starkem Schäumen und Funkenwerfen. Wird etwas davon mit Borax geschmolzen und zu der schwarzen Perle Salpeter zugefügt, so wird die Perle grün. Das erstere Verhalten deutet auf Silicium (Kiesel), das letztere auf Chrom.

10,31	11,71	Kupfer
90,51	10,38	Eisen
50,12	10,01	

## VI. Ueber Kupfereisencyanür und Kaliumkupfereisencyanür; von C. Rammelsberg.

Reines Kupfereisencyanür erhält man nur durch Eintröpfeln einer Auflösung von Wasserstoffeisencyanür in die von einem Kupfersalze. Ich habe es mit essigsaurem und schwefelsaurem Kupferoxyd bereitet.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, gab es beim Glühen an der Luft 51,04 Proc. eines Gemenges von Eisen- und Kupferoxyd. Demzufolge enthält es in diesem Zustande 7 Atome Wasser, da

		999,00	
	$2\text{CuCy} + \text{FeCy}$		$(2\text{CuCy} + \text{FeCy}) + 7\text{H}$
Kupfer	$37,40 = 46,85$	Cu	Kupfer
Eisen	$16,56 = 23,66$	Fe	Eisen
Cyan	$46,04$		Cyan
	<hr/> 100.	<hr/> 70,51	<hr/> Wasser 27,1
		182,0	<hr/> 100.

Verschiedene Proben eines im Wasserbade getrockneten Präparats gaben beim Glühen an offener Luft 58,22 — 61,62 — 62,86 — 64,64 Proc. Oxyd, was zu beweisen scheint, dass die zurückgehaltene Wassermenge 2 — 3 $\frac{1}{2}$  At. betrug. Bei 130° bis 150° wird es schon zersetzt, ohne dass das Wasser vollständig entfernt worden wäre<sup>1)</sup>.

Mosander verdanken wir bekanntlich die Erfahrung, dass Kupfereisencyanür und Kaliumeisencyanür sich mit einander verbinden. Tröpfelt man ein Kupfersalz in überschüssiges Kaliumeisencyanür, so erhält man einen *schön rothen Niederschlag*, welcher, meiner Analyse zufolge, 2 At. Wasser enthält, die erst über 100° entweichen. In der Hitze schmilzt das Salz unter Zersetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
Kupfer	17,15	17,04
Eisen	16,28	15,09
Kalium	19,95	21,05
Cyan		41,98
Wasser		4,84
	<hr/> 100.	

Die Formel ist  $[(2\text{CuCy} + \text{FeCy}) + (\text{KCy} + \text{FeCy})] + 2\text{H}$ . Diese Analyse beweist wohl, dass dem Salze ein wenig Kupfereisencyanür beigemengt war, welches den Kaliumgehalt zu niedrig ausfallen ließ. Mosander hat das Doppelsalz als wasserfrei beschrieben.

Um zu sehen, wie gross der Kaliumgehalt in dem auf

1) S. meine Abhandlung über das Verhalten der Cyanür und Doppelyanür in höheren Temperaturen. Diese Annalen, Bd. 73, S. 80.

umgekehrte Weise erhaltenen Niederschläge ausfallen kann, wurde in einem großen Ueberschuss vom schwefelsauren Kupferoxyd allmälig etwas Kaliumcisencyanür getropft; und die Fällung, gleich der vorigen, so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis die Flüssigkeit frei von Schwefelsäure war, und alsdann im Exsiccator über letzterer getrocknet. Das Präparat erscheint *braunroth*.

Bis 100° erhitzt, verlor es in einem Versuche 10,97 Proc. und nahm eine blaue Farbe an. Durch Zersetzung mit Schwefelsäure wurden erhalten: alsdann ein Kupfer 24,86 Proc.

Eisen 12,98

Kalium 2,91 2,96

Hieraus darf man schließen, dass 1 At. Kaliumkupfereisen-cyanür mit 9 At. Kupfereisencyanür verbunden ist, indem alsdann die Zusammensetzung seyn würde:

Kupfer 25,70

Eisen 12,52

Kalium 3,18

Cyan 34,84

Wasser 23,76

Die Formel dieses Körpers würde seyn:

$[(2\text{Cu Cy} + \text{Fe Cy}) + (2\text{K Cy} + \text{Fe Cy})] + 2\text{H}_2\text{O}$

$+ 9[(2\text{Cu Cy} + \text{Fe Cy}) + 7\text{H}_2\text{O}]$

## VII. Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs; von G. Wiedemann.

Trotz der vielen und ausgezeichneten Arbeiten, welche in neuerer Zeit über den Harnstoff und seine Verbindungen angestellt worden sind, ist die Kenntniß, welche wir von den Umwandlungen seiner Salze durch die Wärme haben,

noch sehr unvollständig, und selbst dasjenige unter ihnen, welches in anderen Beziehungen am meisten bearbeitet worden ist, der salpetersaure Harnstoff ist in dieser Hinsicht noch nicht genügend studirt.<sup>1)</sup> Siehe dazu die einzigen Untersuchungen, welche über die Zersetzungspredkte dieses Salzes angestellt worden sind, finden sich in zwei kurzen Notizen von Pelouze und von Fehling niedergelegt; doch ist auch ihr Inhalt mehr geeignet die Aufmerksamkeit auf den Gegenstand zu lenken, den sie behandeln, als ihn völlig zu erschöpfen. Die Angaben, welche sie enthalten, bestehen im Wesentlichen in Folgendem:

Fehling<sup>2)</sup> gibt bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs an, derselbe verliere, wenn er längere Zeit bei 100° oder einige Grade über 100° getrocknet werde, bis über 12 Proc. seines Gewichts, er schmelze und entwickle ein Gemenge von einem Volum Kohlensäure und einem halben Volum Stickgas. Später folge diesem Gemenge reine Kohlensäure. Die rückständige Masse soll dann nur 37 bis 40 Proc. Salpetersäure enthalten.

Pelouze<sup>3)</sup> dagegen fand, dass der salpetersaure Harnstoff, bis ungefähr auf 140° erhitzt, ein Gasgemenge von einem Volum Stickstoff und zwei Volumen Kohlensäure ausgibt, unter Zurücklassung einer, aus salpetersaurem Ammoniak und Harnstoff bestehenden, geschmolzenen Masse, die in Wasser gelöst, mit Salpetersäure einen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff gibt. Zur Erklärung dieser Zersetzung nimmt Pelouze an, das 4 Aeq. salpetersauren Harnstoffs sich zerlegen in:

1) Ueber die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, S. 249.

2) Mémoire sur l'émettique arsénique, l'urée (p. 65 bis 70) et l'allantoïne. Annales de chimie et de physique, Sér. III, Vol. VI, p. 63 bis 73.

4 Aeq. Kohlensäure  $\text{C}_2\text{O}_4$  sib

3 Aeq. salpetersauren Ammoniaks  $\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$

2 Aeq. Harnstoffs  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$

2 Aeq. Stickoxydul  $\text{N}_2\text{O}_4$

4 Aeq. salpetersauren Harnstoffs  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$

Wird das Gemenge stärker erhitzt, so zerlegt es sich nach Pelouze weiter: das salpetersaure Ammoniak zerfällt in Stickoxydul und Wasser, der Harnstoff bildet kohlensaures Ammoniak, und nicht, wie man vermuten sollte, Cyanursäure. Pelouze will nämlich bemerkt haben, dass die für sich erst bei hohen Temperaturen zersetzbare Cyanursäure bei Anwesenheit von salpetersaurem Ammoniak durch das Freiwerden des Stickoxyds schon bei geringeren Wärmegraden vollständig zerstört wird. An ihrer Stelle soll bei der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs eine geringe Menge einer neuen Säure auftreten, die Pelouze durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser erkannte. Die Säure giebt nach ihm mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so wie mit Bleiessig weisse Niederschläge, entwickelt, mit Kalilauge gekocht, sehr langsam Ammoniak, und liefert bei der trocknen Destillation saure Producte. Pelouze drückt ihre Zusammensetzung durch die Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$  aus, auf deren Richtigkeit er jedoch selbst nicht viel Gewicht legt.

Bei Wiederholung dieser Zersetzungerscheinungen fand ich, dass die von Pelouze erwähnte Säure mit einer Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak einen violetten Niederschlag giebt, eine Eigenthümlichkeit, welche, so viel mir bekannt, bis jetzt keiner anderen organischen oder unorganischen Säure zukommt<sup>1)</sup>). Sodann bemerkte ich, dass

1) Weiter unten wird gezeigt werden, dass auch der Cyanursäure diese Reaction zukommt. Dasselbe hat neuerdings Hr. Prof. Wöhler in seiner Abhandlung über die Constitution der Cyanursäure (Ann. d. Chem. und Pharm., Bd. 62, S. 241 bis 253) angegeben. Der Verfasser konnte jedoch aus dieser Beobachtung keinen Nutzen ziehen, da seine Arbeit schon vor dem Erscheinen jener Abhandlung vollendet war, und nur dadurch die Veröffentlichung derselben bis jetzt verzögert wurde, dass sie inzwischen als Inaugural-Dissertation diente.

die Mutterlauge, aus welcher die von Pelouze beschriebene Säure herauskrystallisiert ist, mit einigen Tropfen einer Kupferlösung versetzt, durch Kali intensiv roth gefärbt wird. Diese Reaction zeigte die Lösung der Pelouze'schen Säure allein nicht. Es war also zu vermuten, dass in den Zersetzungsp producten des salpetersauren Harnstoffs noch ein zweiter neuer Körper enthalten sey. — Diese Beobachtungen veranlassten mich, eine genauere Untersuchung jener Verhältnisse zu unternehmen. Bei der Durchführung derselben erwuchs mir ein grosser Vortheil daraus, dass es mir durch die bekannte Güte des Hrn. Prof. Magnus verstattet war, die nöthigen Versuche in seinem Laboratorium anzustellen.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Quantität salpetersauren Harnstoffs war theils aus Harn direct, theils aus künstlichem Harnstoff dargestellt. Die erhaltenen Salze wurden noch einmal in wenig heissem Wasser gelöst, durch einen Ueberschuss von Salpetersäure gefällt, abgewaschen und getrocknet. Die Reinheit des auf diese Weise gewonnenen salpetersauren Harnstoffs ergeben folgende Bestimmungen:

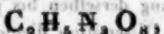
I. 0,3036 Grm. des Salzes gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

Kohlensäure 0,1102 Grm. Wasser 0,1152

II. 1,4257 Grm. des Salzes gaben nach der Digestion mit kohlensaurem Baryt und Fällung des gelösten salpetersauren Baryts mittelst Schwefelsäure 1,3365 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,6185 Grm. Salpetersäure.

III. 0,2692 Grm. des Salzes gaben, nach der von Dumas angegebenen Methode mit Kupferoxyd verbrannt: 79 C. C. Stickstoff bei 12° C. 757,5 Mm. Barometerstand.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht hienach der von Regnault aufgestellten Formel:



wie die folgende aus den angegebenen Bestimmungen zusammengestellte Tabelle angiebt:

	Beobachtet.	Berechnet n. d. Formel		
	I.	II.	III.	$C_2H_4N_3O_4$
<b>Kohlenstoff</b>	<b>9,89</b>	—	—	<b>9,76</b>
<b>Wasserstoff</b>	<b>4,21</b>	—	—	<b>4,06</b>
<b>Stickstoff</b>	—	—	<b>34,55</b>	<b>34,15</b>
<b>Sauerstoff</b>	—	—	—	<b>52,03</b>
				<b>100,00</b>
<b>Harnstoff + Wasser</b>	—	—	—	<b>56,10</b>
<b>(Urenoxyd-Ammouniumoxyd)</b>				
<b>Salpetersäure</b>	—	<b>43,39</b>	—	<b>43,90</b>
				<b>100,00</b>

Wird der salpetersaure Harnstoff in einem Kolben erhitzt, so beginnt die geschmolzene Masse, welche bis dahin nur wenig Gasblasen ausgab, sobald die Temperatur auf  $152^{\circ}$  C. gestiegen ist, plötzlich unter heftigem Aufschäumen eine grosse Menge Gas zu entwickeln, welches, wie auch Pelouze angegeben, aus Kohlensäure und Stickoxydul, gemengt mit Dämpfen von kohlensaurem Ammoniak besteht. Bei dieser Zersetzung steigt die Temperatur der Masse bis fast  $200^{\circ}$ , selbst wenn man das Feuer im Augenblick der Einwirkung entfernt. Nach Beendigung des Proesses fliesst die ausgeblähte Masse ruhiger, und entwickelt nur noch einzelne wenige Gasblasen.

In ihr befindet sich nun neben einer grossen Menge von salpetersaurem Ammoniak die von Pelouze gefundene Säure, deren Gewicht jedoch höchstens  $\frac{1}{5}$  des angewandten salpetersauren Harnstoffs beträgt. Um die Säure aus der erkalteten und erstarrten Masse zu gewinnen, wurde dieselbe in siedendem Wasser gelöst, welches zur Neutralisation von etwa vorhandenem freien oder kohlensaurem Ammoniak mit etwas Salpetersäure versetzt war. Bei Anwendung einer nicht zu grossen Menge Wasser krystallisierte beim Erkalten der Lösung ein Theil der Säure heraus. Die

Mutterlauge wurde sodann zur Gewinnung der übrigen Säure mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag von der Lösung des salpetersauren Ammoniaks, in welcher der schon erwähnte, eine Kupferoxyd-Kali-Lösung röthende, Körper enthalten war, durch Filtration getrennt, in heißem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das niedergeschlagene Schwefelblei wurde mit kochendem Wasser extrahirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die herauskrystallisirende, meist gelblich gefärbte Säure wurde vereint mit den schon zuerst erhaltenen Mengen von Neuem in Wasser gelöst und umkrystallisiert, oder auch durch nochmaliges Fällen mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff rein und weiß erhalten. Auf diese Weise dargestellt, krystallisiert die Säure in breiten glänzenden Blättern und Nadeln, ist geschmacklos, und löst sich sehr schwer in Alkohol und kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser. Sie röthet schwach Lackmuspapier, und verflüchtigt sich auf Platinblech ohne Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Die Säure verwittert an der Luft und verliert im luftleeren Raum über Schwefelsäure, und bei einer Temperatur von  $100^{\circ}$ , etwa 22 Proc. ihres Gewichts Wasser, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

- I. 0,3135 Grm. Säure verlieren über Schwefelsäure 0,0690 Grm. Wasser
- II. 0,3513 Grm. Säure verl. bei  $100^{\circ}$  0,0775 Grm. Wasser
- III. 0,5100 Grm. Säure verl. bei  $100^{\circ}$  0,1115 Grm. Wasser

Diese Zahlen entsprechen:

I. 22,01 Proc. II. 22,06 Proc. III. 21,86 Proc.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Säure gab folgende Resultate:

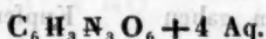
- I. 0,3985 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:  
Kohlensäure 0,4110 Grm.  
Wasser 0,0880 Grm.
- II. 0,3388 Grm. gaben:  
Kohlensäure 0,3470 Grm.  
Wasser 0,0778 Grm.

III. 0,2127 Grm. gaben 59 C. C. Stickstoff bei 10°,5 C. und 758,3 Mm. Barometerstand.

Diese Bestimmungen ergaben für die Säure die Formel  $C_6H_3N_3O_6$ , wie die folgende Zusammenstellung beweist:

Beobachtet.	Berechnet nach der Formel $C_6H_3N_3O_6$
Kohlenstoff	28,06
Wasserstoff	2,45
Stickstoff	—
Sauerstoff	—
	<u>100,00.</u>

Der Wassergehalt der Säure entspricht 4 Aeq. auf 1 Aeq. der wasserfreien Säure, so dass die Formel der wasserhaltigen Säure:



ist, wonach sie 22,75 Proc. Wasser enthielt.

Die so eben gefundene Zusammensetzung der von Pelouze entdeckten Säure ist vollkommen mit der von Liebig und Wöhler für die Cyanursäure aufgestellten Formel in Uebereinstimmung, wodurch eine Identität jener vermeintlich neuen Säure mit der Cyanursäure höchst wahrscheinlich wird. Diese Vermuthung wird durch die Gleichheit sämmtlicher Reactionen der beiden Säuren noch mehr bestätigt. Schon die von Pelouze angegebene Eigenschaft seiner Säure, mit basisch essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak weisse Niederschläge zu geben, kommt auch der Cyanursäure zu. Ferner gibt die aus dem salpetersauren Harnstoff gewonnene Säure, wie die Cyanursäure, bei der Destillation eine stark saure, an der Luft rauchende Flüssigkeit, nämlich Cyansäurehydrat, das leicht an seinen Eigenschaften erkannt wurde. Endlich fand ich auch die schon oben erwähnte Reaction der Pelouze'schen Säure, mit Kupferoxyd-Ammoniak einen violetten Niederschlag zu geben, bei der Cyanursäure wieder. Das niedergefallene Salz, eine Verbindung von Cyanursäure mit Kupferoxyd-Ammoniak, ist in kaltem Wasser fast

unlöslich, und in heißem Wasser, so wie in überschüssigem Ammoniak, sehr schwerlöslich. — Ich bestimmte den Kupferoxydgehalt der aus der Pelouze'schen Säure, so wie der aus der Cyanursäure erhaltenen Verbindung, und auch hier zeigte sich die Identität beider Säuren.

Es geben <sup>1)</sup>:

I. 0,4562 Grm. des aus der Pelouze'schen Säure dargestellten Salzes, mit Salpetersäure befeuchtet und gegläut, 0,1007 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,08 Proc.  
 II. 0,5630 Grm. des aus der Cyanursäure erhaltenen Salzes 0,1260 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,38 Proc.

Aufserdem bestimmte ich die Zusammensetzung des Salzes durch folgende Analyse:

III. 1,0235 Grm. gaben Kupferoxyd 0,2300 Grm.  
 IV. 0,4615 Grm. gaben Kohlensäure 0,3435 -  
     Wasser 0,1320 -  
 V. 0,3880 Grm. gaben Kohlensäure 0,2848 -  
     Wasser 0,1110 -  
 VI. 0,3793 Grm. gaben 108 C. C. Stickstoff bei 22°,75 C. und 755,0 Mm. Barometerstand.

Aus den Bestimmungen berechnet sich die Formel

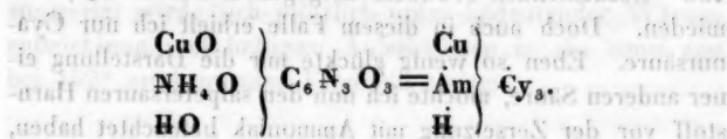


wie folgende Vergleichung zeigt:

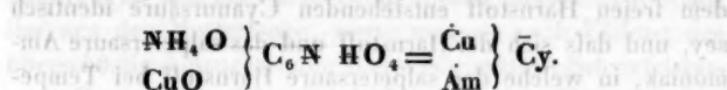
Beobachtete prozentische Zusammensetzung.						Berechn. n. d. Formel
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	( $\text{CuO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_5$ ),
<b>Kupferoxyd</b>						<b>22,47</b>
22,08	22,38	22,47	—	—	—	22,47
<b>Kohlenstoff</b>						<b>20,37</b>
—	—	—	20,29	20,00	—	20,37
<b>Wasserstoff</b>						<b>2,83</b>
—	—	—	3,18	3,18	—	2,83
<b>Stickstoff</b>						<b>31,69</b>
—	—	—	—	—	32,03	31,69
<b>Sauerstoff</b>						<b>22,64</b>
—	—	—	—	—	—	100,00.

1) Sämtliche zu den folgenden Bestimmungen benutzte Quantitäten des

Betrachten wir die Constitution der Cyanursäure nach der älteren Ansicht, schreiben wir ihre Formel also  $C_6N_3O_3 + 3Aq.$ , so bestände das Salz aus:



Einfacher wird die Constitution des Salzes nach der neuerdings aus der Zusammensetzung des cyanursauren Baryts ( $2\text{BaO} + \text{C}_6\text{H}\text{N}_3\text{O}_4$ ) gefolgerten Formel der Cyanursäure <sup>1)</sup>, wonach sie aus  $\text{C}_6\text{H}\text{N}_3\text{O}_4 + 2\text{Aq.}$  besteht, und zwei-basisch ist. Mit Berücksichtigung dieser Ansicht besteht das cyanursaure Kupferoxyd-Ammoniak aus:



Wenngleich durch die vorhergehende Vergleichung bewiesen zu seyn scheint, dass die nach der oben angegebenen Weise aus dem salpetersauren Harnstoff dargestellte Säure sich durchaus nicht von der Cyanursäure unterscheidet, so war es doch möglich, dass aus dem salpetersauren Harnstoff ein anderes Product erhalten werden könne, wenn die Bedingungen, unter welchen seine Zersetzung stattfindet, in verschiedener Weise abgeändert würde. Ich stellte zur Erledigung dieses Punktes folgende Versuche an: In einem Kolben wurde eine kleine Menge salpetersauren Harnstoffs bei  $150^\circ\text{C}$ . zersetzt, und dann die Temperatur des Gemenges auf  $160^\circ$  bis  $170^\circ$  erhöht; sodann wurde in die geschmolzene Masse nach und nach der übrige zur Zersetzung bestimmte salpetersaure Harnstoff eingetragen; jedoch so, dass die Temperatur nie unter  $150^\circ\text{C}$ . sank. Auf diese Weise wurde das zu zersetzende Salz fast plötzlich bis auf  $150^\circ$  erhitzt,

Salzes waren auf gleiche Weise erhalten: durch Fällen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung der Säure mittelst eines Ueberschusses einer kalten Auflösung von reinem Kupferoxyd in Ammoniak.

1) Wöhler, Grundriss der anorganischen Chemie, 9. Ausgabe, S. 113.

und dadurch ziemlich vollständig jede bei niederen Temperaturen stattfindende Zersetzung, die der Bildung der bei  $150^{\circ}$  erscheinenden Producte entgegen stehen könnte, vermieden. Doch auch in diesem Falle erhielt ich nur Cyanursäure. Eben so wenig glückte mir die Darstellung einer anderen Säure, möchte ich nun den salpetersauren Harnstoff vor der Zersetzung mit Ammoniak befeuchtet haben, um den schädlichen Einfluss von freier Salpetersäure zu entfernen, oder ihn mit Salpetersäure benetzen, um dadurch die Bildung von freiem Harnstoff zu verhindern.

Hienach scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, dass die von Pelouze unter den Zersetzungsp producten des salpetersauren Harnstoffs gefundene Säure mit der auch aus dem freien Harnstoff entstehenden Cyanursäure identisch sey, und dass sich der Harnstoff und das salpetersaure Ammoniak, in welche der salpetersaure Harnstoff bei Temperaturen zwischen  $120^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  zerfällt, bei Erhöhung der Hitze unabhängig von einander zersetzen, indem der Harnstoff Cyanursäure, das salpetersaure Ammoniak Stickoxydul giebt. Freilich wird durch die Einwirkung des letzteren in seinem Entstehungsmomente auf die Cyanursäure ein großer Theil derselben zerstört; allein es wird dadurch nicht Veranlassung zur Bildung einer eigenthümlichen Säure gegeben.

Wird der bei  $152^{\circ}$  zersetzte salpetersaure Harnstoff noch längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt, so werden auch die letzten Reste der gebildeten Cyanursäure zerstört, und es bleibt nur noch unzersetztes salpetersaures Ammoniak zurück.

Was die Zersetzungsp producte des salpetersauren Harnstoffs bei Temperaturen zwischen  $120^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  betrifft, so sind die Angaben von Pelouze, dass sich derselbe unter Entweichen von Kohlensäure und Stickoxydul in salpetersaures Ammoniak und Harnstoff zerlege, der Theorie nach wohl richtig; in der Ausführung jedoch geht die Zersetzung nie ganz so vor sich, als es die Berechnung ergeben würde, da schon bei den niederen Temperaturen ge-

ringe Mengen von Cyanursäure entstehen. Auch bemerkte ich, dass der salpetersaure Harnstoff, wenn er längere Zeit in einem Oelbade einer Temperatur von 125° bis 130° ausgesetzt wird, sich plötzlich unter bedeutender Wärmeentwicklung und heftigem Aufschäumen in die sonst erst bei 152° erscheinenden Producte zerlegt.

Schon oben war bei der Darstellung der Cyanursäure aus dem bei 152° zersetzen salpetersauren Harnstoff bemerk't worden, dass sich in der vom cyanursauren Bleioxyd abfiltrirten Mutterlauge von salpetersaurem Ammoniak ein durch Bleiessig nicht fällbarer Körper findet, welcher mit Kupferoxyd und Kali eine rothe Lösung giebt. Man erhält ihn aus der Mutterlauge, wenn man sie nach Fällung des überschüssig hinzugesetzten Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff und Filtration eindampft. Bei einer Concentration der Lauge, bei der das salpetersaure Ammoniak noch gelöst bleibt, erhält man eine geringe Menge kleiner weißer Krystalle, von denen die erwähnte Reaction herrüthrt, und die sich durch die fernere Untersuchung als eine bis jetzt noch nicht bekannte Verbindung herausgestellt haben.

Um im Folgenden Weitläufigkeiten zu vermeiden, erlaube ich mir, für den neuen Körper den Namen Biuret vorzuschlagen, welcher mit Rücksicht auf seine weiter unten angegebene Zusammensetzung gebildet ist.

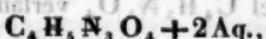
Aus dem salpetersauren Harnstoff erhält man nur eine geringe Menge der neuen Verbindung, da die letzten Reste derselben auch durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht von der grössen Menge des salpetersauren Ammoniaks zu trennen sind. Leichter und in grösserer Menge kann man sie auf einem anderen Wege darstellen. — Da sich nämlich gezeigt hatte, dass die Bildung der Cyanursäure unter den Zersetzungsp'oducten des salpetersauren Harnstoffs nur auf einem vorherigen Freiwerden von Harnstoff beruht, so vermuthe ich, dass sich auch das Biuret nur durch die vorherige Erzeugung desselben bilde, und es auch durch die

Zersetzung von reinem Harnstoff erhalten werden könne. Wirklich fand sich diese Vermuthung bestätigt; denn als ich Harnstoff während einiger Zeit einer Temperatur, die nur wenige Grade über seinem Schmelzpunkt liegt, aussetzte, und in Wasser löste, röthete sich die mit Kupfervitriol und Kalilauge versetzte Lösung, was auf die Gegenwart der neuen Verbindung schliesen lässt. Um diese in grösserer Menge zu erhalten, wurde eine Quantität Harnstoff in einem Kolben im Oelbade geschmolzen und längere Zeit bis auf  $150^{\circ}$  bis  $170^{\circ}$  erwärmt. Dabei entwickelte sich sehr langsam Ammoniak und Wasserdampf, und im Halse des Kolbens setzte sich ein Sublimat von etwas unzersetztem Harnstoff ab. Nach einiger Zeit schied sich aus der geschmolzenen Masse, wenn die Gasentwicklung aufzuhören begann, ein weisses Pulver, das von Liebig und Wöhler<sup>1)</sup> gefundene Zersetzungsp product des Harnstoffs ab, welchem die Entdecker die Formel  $C_{12}H_8N_8O_4$  zuertheilen, das jedoch, nach Laurent und Gerhardt<sup>2)</sup>, mit Ammelid identisch ist, also der Formel  $C_{12}H_9N_9O_6$  entspricht. Die durch dieses Product breiig gewordene Masse wurde mit wenig Wasser ausgekocht, und die vom Ungelösten abfiltrirte Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag, bestehend aus Verbindungen von dem neuen, vielleicht mit Ammelid identischen Körper und von Cyanursäure mit Bleioxyd, wurde von der Lösung des nicht durch Bleiessig fällbaren Biurets durch Filtration getrennt, die ablaufende Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Bleioxyd befreit, und nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Kochen zur Krystallisation eingedampft. Das Biuret krystallisierte sodann in ziemlich weißen körnigen Krystallen heraus, und wurde durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren vollkommen weiss und rein dargestellt.

1) Ueber ein neues Zersetzungsp product des Harnstoffs. *Annal. d. Chem. und Pharm.*, Bd. 54, S. 371.

2) *Récherches sur les combinaisons melloniques. Annales de chimie et de physique, Sér. III, XIX*, p. 93 bis 95.

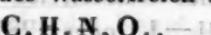
Der so gewonnene Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus letzterem krystallisiert er in langen Blättern und wasserfrei, aus Wasser aber mit etwa 15 Proc. Wasser, welches er beim längeren Liegen in trockner Luft oder beim Erwärmen bis auf 100° vollständig verliert. Die Zusammensetzung des wasserhaltigen Biurets entspricht der Formel:



sie verlangt 14,88 Proc. Wasser, während die folgenden Bestimmungen resp. 14,96 und 14,84 Proc. Wasser ergeben:

I. 0,3840 Grm. aus Wasser krystallisierten Biurets verloren bei 100° 0,0570 Grm. Wasser  
 II. 0,3075 Grm. derselben Verbindung verloren bei 100° 0,0460 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Biurets ist:



wie sich aus folgenden Analysen ergiebt:

I.	0,2615 Grm. wasserfreien Biurets gaben	Kohlensäure	0,2220 Grm.
		Wasser	0,1175 -
II.	0,3200 -	Kohlensäure	0,2720 -
		Wasser	0,1395 -
III.	0,3485 -	Kohlensäure	0,2960 -
		Wasser	0,1545 -
IV.	0,2906 -	Kohlensäure	0,2483 -
		Wasser	0,1355 -
V.	0,2567 -	Kohlensäure	0,2200 -
		Wasser	0,1120 -
VI.	0,3663 -	Kohlensäure	0,3150 -
		Wasser	0,1565 -
VII.	0,2373 Grm. Biuret gaben	84 C. C. Stickstoff bei 19°,5 C. und	
		757,5 Mm. Barometerstand.	
VIII.	0,3667 Grm. Biuret gaben	130 C. C. Stickstoff in 21°,5 C. und	
		763,7 Mm. Barometerstand.	

Die zu den Bestimmungen I., VII., VIII. benutzte Menge Biuret war aus Wasser krystallisiert und bei 100° getrocknet; die zu den Analysen II., III., IV. aber aus Alkohol gewonnen und aus Harnstoff dargestellt. Die zu den Analysen V. und VI. angewandte Quantität war aus salpetersaurem Harnstoff erhalten.

Diesen Analysen entspricht folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	23,19	23,19	23,16	23,30	23,37	23,42	—	—
Wasserstoff	4,97	4,85	4,93	5,18	4,85	4,75	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	40,59	40,58

während die Formel  $C_4H_5N_3O_4$  verlangt.

	Aequivalente.	Procente.
Kohlenstoff	4	23,30
Wasserstoff	5	4,85
Stickstoff	3	40,77
Sauerstoff	4	31,07
		99,99

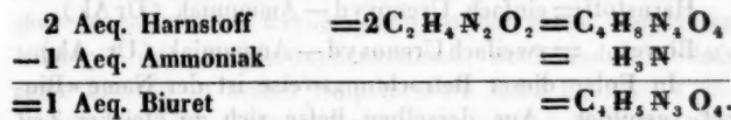
Das Atomgewicht des wasserfreien Biurets berechnet sich demnach zu 103 ( $H=1$ ) oder 1287,5 ( $O=100$ ), das des wasserhaltigen zu 121 ( $H=1$ ) oder 1512,5 ( $O=100$ ).

Das Biuret löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne Zersetzung, wie auch in nicht zu starker Salpetersäure, und selbst ziemlich anhaltendes Kochen mit derselben verändert es nicht. Rauchende Salpetersäure zerstört es vollständig. Die Lösung des Biurets wird weder durch Bleioxyd- oder Silberoxydlösungen, noch durch andere Metallsalze gefällt; auch mit Gerbsäure und Gallussäure giebt es keinen Niederschlag. Ueberhaupt scheint der Körper, trotz vieler vergeblich angestellter Versuche, sich mit Säuren nicht auf einfache Art zu verbinden; und jedenfalls ist auch seine Verwandtschaft zu den Basen sehr schwach, da schon Kohlensäure die etwa gebildeten Verbindungen zersetzt. Auch fand ich für das Biuret keine weitere Reaction als die schon erwähnte gegen Kupferoxyd und Kali. Zum Gelingen derselben ist ein Ueberschuss von freiem Kali nöthig; sonst ist das Lösungsmittel des Kupferoxyds gleichgültig, mag dasselbe in Ammoniak oder in Säuren gelöst seyn, stets tritt die Reaction ein. — Beim Abdampfen einer mit Kali und Kupferoxyd roth gefärbten Lösung des Biurets krystallisiert aus der sehr concen-

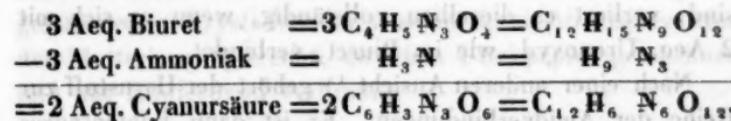
centrirten Lauge die Verbindung heraus, welche Ursache jener Reaction ist. Leider ist es mir noch nicht gelungen, dieselbe in solcher Reinheit zu erhalten, daß sie zur Analyse verwendet werden konnte, da stets freies Kali vorhanden seyn muß, von dem sie sich wegen ihrer leichten Löslichkeit im Wasser auf keine Weise vollständig trennen ließ. Auch ein Versuch, durch Alkohol das überflüssige Kali von den in diesem Lösungsmittel fast unlöslichen Krystallen zu trennen, missglückte, da sich beim Auswaschen der Krystalle durch die Kohlensäure der Luft die Verbindung nach Entfernung der größten Menge des Kali zersetzt, und ihr nun durch weiteres Auswaschen Biuret entzogen wird. — Nach diesen Angaben möchte ich schließen, daß das Biuret ein indifferenter, oder doch nur ein mit sehr schwacher Verwandtschaftskraft begabter Körper sey.

Beim Erhitzen schmilzt das Biuret, entwickelt Dämpfe von Ammoniak, und erstarrt sodann beim Aufhören der Ammoniakentwicklung zu einer festen, aus reiner Cyanursäure bestehenden Masse.

Die nähere Betrachtung des Biurets und seiner Darstellung aus dem Harnstoff läßt leicht eine Erklärung seiner Bildung zu: zwei Äquivalente Harnstoff brauchen nur ein Aeq. Ammoniak zu verlieren, um ein Aeq. Biuret zu geben:



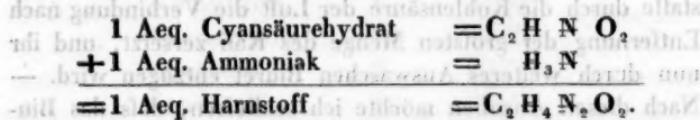
Aus dem Biuret kann sich wieder durch bloßes Entweichen von Ammoniak Cyanursäure bilden. Dabei verlieren 3 Aeq. Biuret 3 Aeq. Ammoniak, und es bleiben 2 Aeq. Cyanursäure zurück:



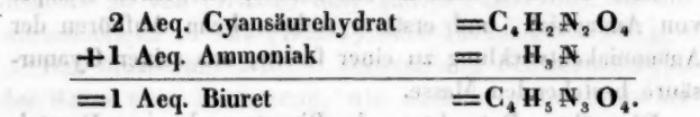
Hiernach scheint sich der Harnstoff bei seiner Zersetzung durch die Wärme unter Verlust von Ammoniak zuerst in

Biuret zu verwandeln, welches dann bei stärkerer Erwärmung zum zweiten Male Ammoniak abgiebt, und sich in Cyanursäure umändert.

Die Zusammensetzung des Biuret ergiebt, dass dasselbe in ähnlicher Beziehung zu einem zweifach cyansäuren Ammoniumoxyd stehe, wie der Harnstoff zum einfache-cyan-säuren Ammoniumoxyd. Man kann nämlich den Harnstoff betrachten als eine Verbindung von ein Aeq. Cyansäurehydrat und ein Aeq. Ammoniak:



In gleicher Weise ist das Biuret als eine Verbindung von 2 Aeq. Cyansäurehydrat mit 1 Aeq. Ammoniak anzusehen:



Nimmt man also mit Berzelius an, die im Harnstoff vorkommende, dem Cyansäurehydrat isomere Verbindung sey ein eigenthümlicher Körper, das Urenoxyd, so ist danach:

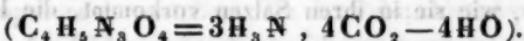
Harnstoff = einfach Urenoxyd — Ammoniak (Ür Ak),  
 Biuret = zweifach Urenoxyd — Ammoniak (Ür, Ak).

In Folge dieser Betrachtungsweise ist der Name »Biuret« gebildet. Aus derselben ließe sich zu gleicher Zeit die geringe Verwandtschaft des Biurets zu anderen Körpern erklären. Während nämlich die basischen Eigenschaften des Ammoniaks durch das eine Aeq. Urenoxyd, mit welchem es im Harnstoff verbunden ist, nur zum Theil verdeckt sind, verliert es dieselben vollständig, wenn es sich mit 2 Aeq. Urenoxyd, wie im Biuret, verbindet.

Nach einer anderen Ansicht <sup>1)</sup> gehört der Harnstoff zur Reihe der Amidverbindungen. Er ist dann kohlensaures Ammoniak, das ein Aeq. Wasser verloren hat, oder Car-

1) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie. 4. Aufl. Bd. I. S. 473.

bonamid, und es würde sich an ihn die sogenannte unlösliche Cyanursäure anschliesen, welche zweifach-kohlensaures Ammoniak, dem 2 Aeq. Wasser entzogen sind, oder Bicarbonimid wäre. Wendet man dieselbe Betrachtungsweise auf das Biuret an, so stellt sich seine Zusammensetzung nicht ganz so einfach heraus, als es nach der von Berzelius aufgestellten Annahme des Urenoxyds geschieht. Das Biuret wäre nämlich  $\frac{4}{3}$  kohlensaures Ammoniak weniger 4 Aeq. Wasser:



Noch eine andere Vermuthung könnte die Zusammensetzung und Bildung des Biuret hervorrufen, dass es nämlich eine Verbindung von Cyanursäure und Harnstoff sey, welche sich erzeugt, wenn die Cyanursäure im Entstehungsmoment mit dem noch unzersetzen Theil des Harnstoffs in Berührung kommt. Ein solcher cyanursaurer Harnstoff ist von Kodweifs <sup>1)</sup> unter den Destillationsproducten der Harnsäure entdeckt, und auch durch Kochen einer gesättigten Harnstofflösung mit Cyanursäure erhalten, aber, wie es scheint, nicht analysirt worden. Gegen die Uebereinstimmung dieser Verbindung mit dem Biuret spricht jedoch der Umstand, dass im Letzteren durchaus keine Cyanursäure nachgewiesen werden kann, weder durch essigsaures Bleioxyd oder Kupferoxydammoniak, noch dadurch, dass seine Lösung in heisser Salpetersäure beim Erkalten Cyanursäure absetzt, wie es beim cyanursauren Harnstoff der Fall ist. Aufserdem analysirte ich diese Verbindung, und verwandte dabei ein Präparat, welches, nach Kodweifs's Angabe, durch Kochen von Harnstofflösung mit Cyanursäure erhalten war. Die aus der abfiltrirten Lösung abgeschiedenen Krystallnadeln wurden durch Abwaschen von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fließpapier getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt.

1) Ueber die Zusammensetzung der Harnsäure und die Zersetzungspoducte, welche durch ihre Zersetzung mit Salpetersäure erzeugt werden. Poggendorff's Annalen, Bd. 19, S. 1 bis 25.

I. 0,3440 Grm. gaben dabei Kohlensäure 0,3210 Grm.  
Wasser 0,1188

**II. 0,4217** Kohlensäure **0,3925**  
Kohlensäure **0,1510** Wasser

### III. 0,3700 - gaben 120 C. C. Stickstoff bei 21°,5 C. und 755,9 Mm. Barometerstand.

Diese Bestimmungen geben für den cyanursauren Harnstoff die Formel  $C_8H_4N_3O_8$ , oder mit Berücksichtigung der von Wöhler gefundenen Zusammensetzung der Cyanursäure, wie sie in ihren Salzen vorkommt, die Formel:



wie sich aus folgender Zusammenstellung der gefundenen und berechneten procentischen Zusammensetzung ergibt:

	I.	Gefunden	Berechnet nach der Formel
	II.	III.	$C_8H_8N_2O_8$ .
Kohlenstoff	25,45	25,38	25,40
Wasserstoff	3,84	3,98	3,70
Stickstoff	—	—	37,04
Sauerstoff	—	—	33,86
			100,00.

Hienach ist das Biuret eine von cyanursauren Harnstoff wesentlich verschiedene Verbindung.

**VIII. Ueber das specifische Gewicht der Pelopsäure;**

**von Heinrich Rose.**

**a) Pelopsäure aus dem Columbit von Bodenmais in  
Balern.**

Die Pelopsäure aus diesem Minerale rein von Niobsäure zu erhalten, ist leichter, als letztere frei von jeder Spur von Pelopsäure darzustellen. Da das Pelopchlorid weit flüchtiger als das Chlorid des Niobs ist; so kann man es durch wiederholte Sublimationen gut von letzterem reinigen. Ein wichtiger Vortheil bei dieser Reinigung ist der, dass, wenn man eine Pelopsäure von den letzten Spuren von Niobsäure durch die Verwandlung in Chlorid reinigen will, man hierzu sehr bedeutende Mengen anwenden kann. Das Pelopchlorid ist schmelzbar, nicht voluminös, und nimmt einen kleinen Raum ein, weshalb kein Verstopfen der Röhren, selbst von solchen, die nicht von weitem Durchmesser sind, zu befürchten ist. Bei der Reinigung des Niobchlorids darf man, wegen seiner voluminösen Beschaffenheit, und weil es selbst die Röhren von sehr weitem Durchmesser verstopft, nur sehr kleine Mengen der Säure anwenden, und erhält auch wegen der Bildung des Acichlorids des Pelopiums leicht ein unreineres Chlorid.

Ungeachtet der grösseren Flüchtigkeit des Pelopchlorids erzeugt es sich doch später und bei einer höheren Temperatur als das Chlorid des Niobiums, was mit der leichteren Reducirbarkeit des Niobiums zusammenhangt.

Wie bei der Niobsäure, so habe ich auch bei der Pelopsäure eine grosse Menge von Wägungen angestellt, um den Einfluss der Temperatur auf das spec. Gewicht der Säure zu untersuchen. Sie zeigte zwar in mancher Hinsicht ein ähnliches, in anderer aber ein verschiedenes Verhalten wie die Niobsäure.

Die Untersuchungen über das spec. Gewicht der Pelopsäure wurden früher angestellt, als die über die Niobsäure.

Leider verfuhr ich bei ersteren nicht nach demselben Plane wie bei den meisten späteren Untersuchungen über die Niobsäure. Es war mir namentlich bei ersteren Untersuchungen der merkwürdige verschiedene Einfluss des Wassers unbekannt, den dasselbe auf die Chloride dieser Metalle ausübt, je nachdem es plötzlich oder sehr allmälig dieselben zersetzt. Auch versäumte ich im Anfange bei vielen Quantitäten der untersuchten Pelopsäure die mikroskopische Besichtigung, und konnte dieselbe nur bei den Mengen der Säure anwenden, die den höchsten Temperaturen ausgesetzt worden waren.

Pelopsäure aus dem Chlorid erhalten, wurde über der Spirituslampe nur so lange geglüht, bis die Feuererscheinung sich zeigte, 2,997 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 5,98 bei 20° C. (a).

Ein anderer Theil Pelopsäure aus demselben Chloride erhalten, aus der die Säure dargestellt worden war, wurde unter denselben Umständen über der Spirituslampe geglüht.

3,266 Grm. dieser Säure hatten das spec. Gewicht von 5,982 bei 20° C. (b).

Diese beiden Mengen Säure *a* und *b* wurden während sechs Stunden einem Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Windofen ausgesetzt. Die Masse hatte keinen Gewichtsverlust erlitten, nahm ein kleineres Volumen ein als zuvor, war etwas zusammengesintert, zerging aber beim Zerdrücken in einem Agatmörser zu einem feinen Pulver.

3,581 Grm. dieser Säure waren von dem spec. Gewicht von 6,361

6,370 bei 20° C. (c).

Diese Säure wurde dem Feuer des Porcellanofens unterworfen. Sie sinterte dadurch stark zusammen, ließ sich aber in einem Agatmörser leicht zu einem sandartigen Pulver zerdrücken, das bei der Besichtigung unter dem Mikroskope aus Krystallen bestand.

3,383 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht von 5,793 bei 22° C. (d).

Eine neue Menge Pelopsäure, aus einer anderen Quantität Chlorid bereitet, wurde über der Spirituslampe unter denselben Umständen wie die früheren Mengen geglüht.

3,095 Grm. der Säure hatten das spec. Gewicht von 5,952 bei 20° C. (e).

Diese Säure wurde einem sechsstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. 3,038 Grm. derselben zeigten das spec. Gewicht von 6,088 (f).

Es wurde Pelopsäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen. Die aus dem Chloride dargestellte Säure, sowohl die nur über der Spirituslampe geglühte, als auch die dem Kohlenfeuer ausgesetzte, lösten sich beim Schmelzen leicht und vollständig darin auf. Von der dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzten Säure hingegen widerstand ein sehr kleiner Theil hartnäckig der Einwirkung des schmelzenden Salzes, und löste sich erst in demselben auf, als es zu erneuten Malen mit dem Salze zusammengeschmolzen worden war. Die Salznasse wurde sehr lange mit Wasser behandelt, die ungelöste Säure erst mit außerordentlich vielem heißen Wasser, darauf mit verdünntem Ammoniak, und endlich wieder mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser die Auflösung der Baryterdesalze nicht mehr trübe. Die erhaltene Pelopsäure wurde über der Spirituslampe geglüht. Sie war frei von Schwefelsäure; wenn daher das Glühen dieser Säure in einem bedeckten Tiegel oder in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geschah, so fand dadurch kein Gewichtsunterschied statt.

Diese Säure war sehr voluminos. Sie wurde der mikroskopischen Besichtigung unterworfen. Sie bestand aus kleinen, nicht krystallinischen Körnern, gemengt indessen mit krystallinischen Stäbchen. 4,481 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht von 6,140 - 6,146 (g)

Die Säure wurde einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt, wodurch sie etwas zusammensinterte. 4,998 Grm. dieser Säure hatten das spec. Gewicht von 6,4825 (h).

Sie wurde darauf dem Feuer des Porcellanofens unterworfen, wodurch sie noch mehr zusammensinterte, sich aber zu einem leichten Pulver im Agatmörser zusammendrücken ließ. Sie bestand bei der mikroskopischen Besichtigung aus lauter Krystallen.

Die Verringerung des Volumens war indessen nur eine scheinbare, denn 4,897 Grm. der Säure zeigten das spec. Gewicht von 5,830 (i).

Eine neue Menge des Pelopchlorids wurde in Pelopsäure verwandelt, die über der Spirituslampe, wie bei den früheren Versuchen, schwach geglüht wurde, bis die Lichterscheinung sich gezeigt hatte.

5,335 Grm. dieser Säure hatten das specifische Gewicht von 5,706 und 5,704 (k).

Diese Säure wurde nur eine Stunde hindurch einem Kohlenfeuer ausgesetzt, wodurch, wie immer, das absolute Gewicht sich nicht veränderte.

5,344 Grm. zeigten das spec. Gewicht von 6,312 und 6,318 (l).

Es wurde darauf die dem Kohlenfeuer ausgesetzt gewesene Säure der Hitze des Porcellanofens unterworfen. Bei Besichtigung mit dem Mikroskope fand sich dieselbe als aus Krystallen bestehend.

5,152 Grm. der Säure zeigten das spec. Gew. von 5,7887 (m).

Da alle diese Untersuchungen schon vor längerer Zeit angestellt und bei den meisten die Besichtigung mit dem Mikroskop unterlassen worden war, so sind einige derselben von Hrn. Weber in neuerer Zeit wiederholt worden.

Es wurde von Neuem Pelopsäure, die zu den früheren Versuchen gedient hatte, in Chlorid verwandelt. Ein Theil desselben wurde unmittelbar nach seiner Bereitung, ohne dem Einflus der atmosphärischen Luft ausgesetzt zu werden, mit Wasser übergossen, damit gekocht, filtrirt und ausgesüft; das Aussüßen erfolgte erst nach langem Auswaschen. Nach dem Trocknen bestand die Pelopsäure bei der Besichtigung mit dem Mikroskope aus lauter ganz glas-

artigen, vollkommen amorphen Stücken. Beim Glühen über der Spirituslampe zeigte sie eine starke Lichterscheinung, und decrepitierte dabei etwas. Durch's Glühen war die glasartige Structur der Säure durchaus nicht verändert worden.

2,345 Grm. dieser Säure zeigten das spec. Gewicht 6,236 bei 15° C. (n).

Diese Säure wurde einem einstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie hatte dadurch ihre Structur nicht verändert, die Dichtigkeit war aber bedeutend erhöht worden. 2,3165 Grm. hatten nämlich das spec. Gewicht 6,416 (o).

Es wurde darauf dieselbe Säure einem dreistündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie war noch amorph geblieben, das spec. Gewicht hatte sich aber noch bedeutender vermehrt. Es war 6,725 von 2,290 Grm. (p).

Von demselben Chloride, aus welchem die Pelopsäure dargestellt worden war, die ich zu den so eben erwähnten Bestimmungen benutzte, wurde ein anderer Theil zwei Monate hindurch dem allmäßigen Einfluß der atmosphärischen Luft überlassen, wodurch der größte Theil des Chlors als Chlorwasserstoffgas entwich. Die gebildete Säure ließ sich gut aussüßen. Beim Glühen über der Spirituslampe decrepitierte sie stark, und zeigte dabei eine Lichterscheinung. Unter dem Mikroskope untersucht, war sie krystallinisch. 0,7955 Grm. derselben zeigten das spec. Gewicht von 6,239 (q), also ein fast gleiches wie das der amorphen Säure.

Diese Dichtigkeiten weichen zum Theil sehr von den früher erhaltenen ab. Das merkwürdigste spec. Gewicht hatte indessen eine Pelopsäure, welche aus dem Acichloride erhalten worden war. Ich habe schon oft erwähnt, dass das Pelop eine große Neigung hat, neben dem Chlorid, ein Acichlorid zu bilden, das, wenn es in einer Atmosphäre von Chlorgas erhitzt wird, Pelopsäure hinterläßt, während Chlorid sich verflüchtigt. Diese Pelopsäure, die besonders in größerer Menge erhalten wird, wenn man bei der Erzeugung des Pelopchlorids vor das Gemenge von Kohle und Pelopsäure nicht eine bedeutende Schicht von reiner Kohle gelegt hat, wurde gesammelt, längere Zeit der Luft

ausgesetzt, und ausgewaschen. Das Waschwasser enthielt noch ziemlich beträchtliche Mengen von Chlorwasserstoff-säure, weil in der nicht stark erhitzen Säure auch unzer-setzte Mengen des Acichlorids enthalten waren. Die er-haltene Säure war von sehr voluminöser Beschaffenheit, und zeigte sich unter dem Mikroskop als aus lauter sehr feinen Krystallnadeln bestehend. Das spec. Gewicht dieser Säure entsprach ihrer voluminösen Beschaffenheit; es war das niedrigste, das bei der Pelopsäure gefunden worden ist. 1,6075 Grm. der Säure hatten das spec. Gewicht von 5,495 bei 15° C. (r).

Wurde diese voluminöse Säure eine Stunde hindurch einem Kohlenfeuer ausgesetzt, so zeigte sie noch unter dem Mikroskope dieselbe krystallinische Structur wie vor dem Glühen; das spec. Gewicht war nun von 1,4305 Grm. 5,566.

b) Pelopsäure aus dem Columbit von Nordamerika.

Die Menge der dargestellten Pelopsäure aus dem Co-lumbit von Nordamerika, der bei weitem weniger davon enthält als der Columbit von Bodenmais, betrug nur etwas mehr als ein halbes Gramme. Die Bestimmungen des spec. Gewichts mit dieser geringen Menge können unmöglich die Genauigkeit erreichen, wie die mit gröfseren Quantitäten.

Die Pelopsäure war aus einem Pelopchlorid bereitet worden, das mehrere Wochen hindurch der Luft ausgesetzt gewesen war. Es war darauf ausgewaschen, und über der Spirituslampe nur so lange geeglüht worden, bis die Licht-erscheinung sich zeigte. Unter dem Mikroskope zeigte es sich als aus krystallinischen Fasern bestehend. 0,622 Grm. dieser Säure hatten das spec. Gewicht von 6,098 (t).

Die Säure wurde dem Feuer des Porcellanofens unter-worfen; sie war dadurch sehr zusammengesintert, und be-stand, unter dem Mikroskope besichtigt, aus gröfseren Kry-stallen. 0,599 Grm. zeigten ein spec. Gewicht von 6,17 (u).

Wie die Niobsäure, so zeigt auch die Pelopsäure verschiedene Dichtigkeiten, wenn sie verschiedenen Temperaturen ausgesetzt worden ist. Wir können mit Sicherheit wohl drei verschiedene Zustände der Dichtigkeit bei der Pelopsäure unterscheiden, von denen einer amorph und zwei krystallinisch sind.

Wenn das Chlorid des Pelops mit Wasser behandelt wird, so wird es, wenn die Behandlung unmittelbar nach der Bereitung geschieht, in die amorphe Modification der Säure verwandelt, wie dies auch beim Niobchlorid der Fall ist. Ich bedaure, in meinen früheren Tagebüchern nicht bemerkt zu haben, ob die Mengen des Chlorids, aus dem die Säuren *a*, *b* und *e* dargestellt wurden, wirklich so behandelt worden sind, und ob sie vollkommen amorph waren. Ich wurde, wie ich schon oben bemerkte, erst weit später, als diese Versuche schon längst angestellt worden waren, auf den merkwürdigen Unterschied in der Structur und im spec. Gewicht bei diesen Säuren aufmerksam, je nachdem das Chlorid, aus welchem sie dargestellt worden, der Luft längere Zeit ausgesetzt worden war, oder nicht.

Wie dem aber auch sey, so wird die Dichtigkeit dieser amorphen Säure bedeutend erhöht, wenn sie einem Kohlenfeuer ausgesetzt wird. Je länger diese Erhitzung dauert, eine desto grösere Dichtigkeit scheint die Säure anzunehmen, ohne ihre amorphe Structur dabei zu verlieren. Wir sehen dies bei der Säure *n* von einem spec. Gewichte 6,236, deren Dichtigkeit durch ein einstündiges Kohlenfeuer bis zu 6,416, und durch ein dreistündiges Kohlenfeuer bis zu 6,725 steigt. Die Säuren *c*, *f*, *h* und *l*, welche sämmtlich einem mehrstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt gewesen waren, haben alle ein hohes spec. Gewicht.

Die Dichtigkeit der amorphen Säure ist also durch die verschiedenen Temperaturen nach den verschiedenen Versuchen eine sehr verschiedene. Man kannte früher nicht ähnliche Thatsachen, doch wissen wir jetzt durch die Versuche über die Dichtigkeit der Titansäure bei verschiedenen Temperaturen, und durch die des Grafen Schaff-

gotsch über die verschiedenen Dichtigkeiten der Kiesel-säure, daß namentlich das spec. Gewicht der letzteren im amorphen Zustande ebenfalls sehr verschieden ist, von 1,39 bis 2,2 schwanken kann, und nach heftigem Glühen bedeuternder wird<sup>1)</sup>.

Von den beiden krystallinischen Zuständen der Pelopsäure entsteht der eine, wie bei der Niobsäure, wenn das Chlorid sich allmäßl durch die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft zersetzt. Die Dichtigkeit dieser Säure ist aber auch verschieden, oder, was wahrscheinlicher ist, die untersuchten Säuren waren Mengungen aus verschiedenen Modificationen derselben, so daß oft die untersuchten Kry-stalle nur Afterkristalle gewesen seyn können. Die Säure *g* zeigte sich unter dem Mikroskop als eine Mengung von amorpher und krystallinischer Säure. Die Dichtigkeit dieser krystallinischen Säure ist oft der der amorphen Säure fast gleich, wie bei den Säuren *n* und *q*, bisweilen aber, wie bei der aus dem Acichlorid erhaltenen Säure *r*, von einem auffallend geringen spec. Gewicht.

Die Pelopsäure erhält ein bestimmtes spec. Gewicht, wenn sie in den zweiten krystallinischen Zustand übergeht, der dadurch hervorgebracht wird, daß irgend eine Modification der Säure dem heftigsten Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wird. Die Säuren *d* und *m*, welche aus dem Chloride bereitet worden sind, zeigen fast ganz dieselbe Dichtigkeit, und beide sind von deutlich krystallinischer Structur. Auch die aus der schwefelsauren Verbindung bereitete Säure *i*, zeigt, nachdem sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist, eine Dichtigkeit, die der der Säuren *d* und *m* so nahe ist, daß man den Unterschied von Beobachtungsfehlern herleiten kann. Auch diese Säure war vollkommen krystallinisch.

Was die Säure *u* betrifft, welche aus dem Columbite von Nordamerika erhalten und auch dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt worden war, so zeigt diese zwar ein höheres spec. Gewicht als die Säuren *d*, *i* und *m*; doch

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 68, S. 147.

glaube ich nicht, dass sie von einer anderen Dichtigkeit war, als diese. Die Bestimmung musste mit einer so geringen Quantität gemacht werden, dass auf dieselbe nur wenig Gewicht zu legen ist, da sich bei derselben die Fehler sehr häufen können. Uebrigens rührte diese verschiedene Dichtigkeit nicht von einer fremdartigen Einmengung her. Sie war vollkommen von aller Niobsäure gereinigt worden, die ihr übrigens nur eine geringere Dichtigkeit hätte mittheilen können.

Das spec. Gewicht der Pelopsäure schwankt also nach diesen Versuchen zwischen 5,495 und 6,725. Früher würde ich Substanzen, die eine so verschiedene Dichtigkeit zeigen, von ganz verschiedener Zusammensetzung gehalten haben. Aber die verschiedenen Säuren waren ursprünglich fast alle aus einer und derselben Säure bereitet worden, die zu verschiedenen Malen in Chlorid umgewandelt wurde, aus welchem ich wiederum die Säure darstellte.

Vergleicht man die verschiedenen Dichtigkeiten der Pelopsäure mit denen der Niobsäure, so findet man zwar Analogien, aber auch bedeutende Verschiedenheiten. Beide Säuren zeigen ein bestimmtes spec. Gewicht, und eine sehr deutliche krystallinische Structur, wenn sie der höchsten Temperatur, dem heftigsten Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen sind. Bei beiden Säuren ist, ganz der bisherigen gewöhnlichen Ansicht entgegen, der amorphe Zustand der dichtere, und der krystallinische der oft bei weitem minder dichte. Die Niobsäure unterscheidet sich aber von der Pelopsäure darin, dass die Schwankungen in den verschiedenen Dichtigkeiten nicht so bedeutend sind; sie gehen nach meinen Versuchen nur von 4,562 bis 5,26. Beide Säuren zeigen, wenn man sie aus den Chloriden darstellt, unter denselben Umständen sich bald amorph, bald krystallinisch; amorph, wenn die Chloride unmittelbar nach ihrer Bereitung durch Wasser zersetzt werden, krystallinisch, wenn die Zersetzung sehr allmälig durch den Einfluss der atmosphärischen Luft bei der gewöhnlichen Temperatur erfolgt. Aber während die Dichtigkeit bei der Pe-

lopsäure gesteigert wird, wenn die nur über der Spirituslampe geglühten Säuren einem starken Kohlenfeuer ausgesetzt werden, wird die Dichtigkeit der Niobsäure dadurch vermindert. Während ferner bei der Niobsäure die aus dem Chloride dargestellte krystallinische Säure dieselbe oder fast dieselbe Dichtigkeit zu haben scheint, wie die dem Fieber des Porcellanofens ausgesetzt gewesene krystallinische Säure, ist dies bei der Pelopsäure nicht der Fall.

Bei der Tantalsäure, die ein bedeutend höheres spec. Gewicht als die Pelopsäure hat, finden eben so grosse Schwankungen in demselben statt, wie ich dies in einer späteren Abhandlung zeigen werde.

### **IX. Ueber die Krystallisation des Schwefels;**

*von L. Pasteur.*

Man hat geglaubt, der bei gewöhnlicher Temperatur aus Schwefelkohlenstoff krystallisierte Schwefel besitze immer die Form des natürlichen, und nie die des durch Schmelzung erhaltenen. Ich habe die Ehre der Academie eine Probe von einem bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig aus Schwefelkohlenstoff krystallisierten Schwefel vorzulegen, der die beiden unvereinbaren Krystallformen zeigt. Die schiefen Prismen mit rhombischer Basis zeigen die Grundform ohne Abänderung. Diese anfangs durchsichtigen Krystalle von ähnlicher gelber Farbe wie die octaëdrischen, werden bald opak, bröcklig und strohweiss; sie unterscheiden sich auch leicht von den octaëdrischen, die sie umgeben. Ich habe das Pulver dieser Krystalle unter dem Mikroskop untersucht, und daran keine bestimmte Form entdecken können. — Der Schwefel kann also aus Schwefelkohlenstoff mit der Form krystallisiren, die er nach der Schmelzung annimmt; nur geschieht es in der Grundform ohne Abänderungen. Diese Thatsache ist gewifs recht selten, da sie von den Chemikern, welche den Versuch des Hrn. Mitscherlich wiederholt haben, noch nicht angegeben ist. Ich selbst habe mehrmals Schwefel aus Schwefelkohlenstoff krystallisiren lassen, ohne sie zu beobachten. (*Compt. rend. T. XXVI, p. 48.*)

**X. Beiträge zur Kenntniß der Eisenhöfenschlacken; von C. Rammelsberg.**

Die Kenntniß der mit dem Namen »Schlacken« bezeichneten und bei metallurgischen Operationen sich bildenden Silicate ist nicht bloß für den Hüttenmann von besonderer Wichtigkeit, sondern gleichzeitig auch für den Mineralogen und Geognosten, wegen der Analogie dieser künstlichen Erzeugnisse mit den Producten des Mineralreiches, von denen sich ja manche unter ersteren wiederfinden, so daß ihre künstliche Bildung uns auf die Bedingungen hinweist, unter denen sie in früheren Perioden der Erde entstanden sind. So finden wir Magneteisen, Rothkupfererz, Zinkoxyd, Blende, Bleiglanz, Realgar, Olivin, Augit, Feldspath in den Oefen der Hüttenwerke, und noch manche wichtige Erfahrung dürfte sich ergeben, wenn die metallurgischen Producte und zufälligen Nebenproducte genauer beobachtet würden.

Wir wollen hier nur zunächst die Schlacken der Eisenhöfen näher in's Auge fassen, die in vielfacher Hinsicht wichtig erscheinen. Bekanntlich treten sie theils im *amorphen* Zustande, als Gläser oder glasige Schlacken, theils im *krystallinischen*, als steinige, krystallinische und krystallisierte Schlacken auf. Reaumur's Entdeckung, daß Glas sich in lange anhaltender Hitze in eine steinige Masse umwandle, in sogenanntes Reaumur'sches Porcellan, D'Artigue's Beobachtungen über die Entglasung des Glases<sup>1)</sup>, die Versuche von Hutton und Hall über die durch Schmelzung von Laven und Trappgesteinen erzeugten steinigen und glasigen Producte, und die von Fuchs hervorgehobenen Unterschiede zwischen dem amorphen und krystallinischen Zustande, haben wichtige Beiträge nicht bloß zur Kenntniß des physikalischen Verhaltens der Körper gelie-

1) *Ann. de chimie, L, p. 325.* Uebersetzt von Gehlen in Schweigg. Journ., Bd. 2, S. 112.

fert, sondern sind auch wichtig geworden für die Erforschung geologischer Phänomene.

Sehr häufig ist das Vorkommen von Schlacken, welche in einer amorphen glasigen Grundmasse steinige, krystallinische Ausscheidungen, selbst deutliche Krystalle einschließen. Oft hat man geglaubt, diese Krystalle, einer bestimmten Verbindung angehörend, haben sich aus dem Gemenge der Silicate, welches die amorphe Grundmasse darstellt, ausgeschieden, gleichwie Krystalle eines Salzes aus seiner gemeinschaftlichen Lösung mit anderen Salzen sich oft sehr rein absetzen. Aber andererseits konnte man auch annehmen, die glasige Grundmasse und die Krystalle seyen in ihrer Zusammensetzung gleich, und repräsentiren nur den Gegensatz des amorphen und krystallinischen Zustandes derselben Verbindung. Natürlich kann nur eine chemische Untersuchung hierüber Aufschluß geben, die in diesem Sinne unseres Wissens noch Niemand bisher angestellt hat.

#### I. Die Schlacken des Hohofens von Mägdesprung am Harz.

Der Hohofen zu Mägdesprung verschmilzt theils Spatheisenstein aus den Bleiglanz führenden Gängen von Neudorf, theils Sphärosiderit und Rotheisenstein aus dem Grünstein von Tilkeroode, theils endlich Brauneisenstein von verschiedenen Localitäten, mit Zuschlag von Frischschlacken und etwas Kalk <sup>1)</sup>), und erbläst *weisses* Roheisen, welches theilweise ausgezeichnetes Spiegeleisen ist, und beim Frischen ein vortreffliches Stabeisen liefert. Das Brennmaterial sind harte Holzkohlen. Der Ofenschacht hat eine Höhe von 31 Fuß und eine Gichtöffnung von 3½ Fuß Durchmesser, und auf derselben befindet sich der Apparat zur Erhitzung des Windes. Das Roh- und Stabeisen dieses

Hüt-

1) Die Verhältnisse der Beschickung waren nach einer Mittheilung des Hrn. Hüttenmeisters Bischof: 50 Raumtheile Spatheisenstein, 4 Th. Brauneisenstein, 24 Th. Rotheisenstein, 12 Th. Frischschlacke, 8½ Th. Kalk.

Hüttenwerkes sind von C. Bromeis, die Hohofengase von Heine untersucht worden <sup>1</sup>).

Unter den bei der letzten Campagne des Hohofens gefallenen Schlacken finden sich die mannichfachsten Varietäten, und auch krystallisierte sind nicht selten. Für die Untersuchung derselben erhielt ich das Material theils von Hrn. Oberbergrath Zincken, theils von dem durch seine Arbeiten über die Benutzung gasförmiger Brennstoffe beim Hüttenbetrieb rühmlichst bekannten Hrn. Hüttenmeister Bischof, welcher über diese Schlacken schon eine vorläufige Notiz gegeben hat <sup>2</sup>).

Die sehr gaaren Schlacken, welche eine hohe Temperatur besitzen, sind zäh, erstarren langsam und lassen sich in Fäden ziehen. Die steinigen Varietäten sind die sogenannte Leistenschlacke, d. h. diejenige, welche mit dem Eisen aus dem Ofen gelassen wird, und auf demselben bis zum Erkalten liegen bleibt. Bei halbirtem Gange ist die Schlacke weniger zähe, doch noch ganz glasig, erstarrt schneller, und ist kurz, welche Beschaffenheit bei übersetztem und Rohgang noch mehr hervortrat. Alle Schlacken, welche bei *gaarem* und *halbirtem* Ofengange fallen, zeichnen sich durch ihr *olivengrünes* Ansehen im Ganzen aus. Sie erscheinen zum Theil als ein grünlichbraunes oder kolophoniumfarbiges vollkommenes Glas mit ausgezeichnet muschligem Bruch, durchsichtig in dünnen Splittern. Fast immer treten darin einzelne olivengrüne undurchsichtige Krystalle auf. Oft nimmt die Masse der letzteren zu, ja sie überwiegt bisweilen, und es finden sich Stücke, an denen die glasige Grundmasse so sehr zurücktritt, daß nur hie und da etwas von derselben zwischen den krystallinischen Partien übrigbleibt.

Die Krystalle, welche in der Grundmasse porphyrtartig eingewachsen sind, stellen sich als rechtwinklige Prismen,

1) Vergl. den Aufsatz des Oberbergraths Zincken in der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung. 1842. S. 782 und 799.

2) Bergwerksfreund, X, No. 5. (Januar 1846.)

Poggendorff's Annal. Bd. LXXIV.

oft von quadratischem, oft von rektangulärem Durchschnitt dar; zuweilen aber auch sind es Rhomben oder Prismen, mit zweiflächiger Zuschärfung der Enden von hellerer Farbe als die übrigen Krystalle, und oft regelmässig aneinander gereicht, oder selbst scheinbar zwillingsartig verwachsen. War die Schlacke beim Ausfliesen mit Feuchtigkeit in Berühring gekommen, so ist sie sehr porös und mehr hellbraun von Farbe. Wird solche Gaarschlacke im flüssigen Zustande mit Wasser übergossen, so verwandelt sie sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung in einen weissen, äusserst lockeren Bimsstein. Freistehende Krystalle sind in Höhlungen dieser Schlacken keine seltene Erscheinung. Es sind scheinbar rechtwinklige Prismen, zuweilen mit Abstumpfung der Seitenkanten, durch einen dünnen Ueberzug der amorphen Grundmasse oft röthlich gefärbt. Wiewohl eine genauere krystallographische Bestimmung derselben mir nicht möglich gewesen ist, da selbst die deutlichsten nur immer theilweise aus der Masse heraustreten, und die Rundung ihrer Flächen und Kanten durch diesen Ueberzug von glasiger Schlacke Messungen nicht erlaubt, so lässt sich doch bei genauer Prüfung sehen, dass sie keineswegs rechtwinklige Prismen bilden, sondern die Seitenkanten von der quadratischen Endfläche aus divergiren. Ob sie dem 2- und 2gliedrigen oder dem 2- und 1gliedrigen System angehören, wird sich vielleicht an vollkommeneren Exemplaren ermitteln lassen.

Die Schlacken vom *Rohgang* des Ofens unterscheiden sich von den früheren durch ihre dunkleren Farben, eine Folge des grösseren Gehalts an Eisenoxydulsilicat. Bald ist es eine dunkel kolophoniumbraune glasige Grundmasse, in der steinige und krystallinische Parthien von leberbrauner Farbe liegen, theils ist die ganze Schlacke steinig und gleichförmig braun. Die hervortretenden Krystalle sind hier oft etwas deutlicher, und haben das Ansehen sehr flacher Oblong-octaëder, sehen überhaupt der Chrysolithform der krystallisierten Frischschlacke ( $Fe \cdot Si$ ) sehr ähnlich.

Im Allgemeinen hat es sich wohl gezeigt, dass bei garem Gange die scheinbar rechtwinkligen, bei Rohgang die

rhombischen Prismen in der Schlacke vorherrschen, indessen können sie nicht als Kriterium für den Schmelzgang dienen, wie denn überhaupt die Bildung von Krystallen in Schlacken kein Zeichen eines richtigen Ofenganges abgibt, da ihre Bildung durch Leichtflüssigkeit der Mischung (wie bei Spatheisensteinbeschickungen) und durch langsames Abkühlen der Schlacke begünstigt wird.

*Specifisches Gewicht.* Die Bestimmung desselben an größeren Stücken gibt wohl zu geringe Werthe, da man von der Continuität der Masse nicht überzeugt seyn kann. So fand sich:

Eine glasige Schlacke, wovon Analyse No. 2 = 2,32

Eine steinige, wovon Analyse No. 5 = 2,243

Auch C. Bromeis gibt 2,4137 an.

Es wurde daher für diese Bestimmungen grobes Pulver angewendet, und der kleine Apparat benutzt, welchen G. Rose für diesen Zweck beschrieben hat <sup>1</sup>).

Ehe wir indessen die gefundenen Werthe angeben, müssen wir die Veränderung erwähnen, welche diese Schlacken erleiden, wenn sie einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, welche indessen diejenige bei weitem nicht erreicht, die sie im Hohofen in flüssiger Gestalt besaßen. Erhitzt man einen Splitter der glasigen oder der steinigen Schlacke vor dem Löthrohr, so schmilzt er zu einem mit vielen Blasen erfüllten Glase. Wird die Schlacke im bedeckten Tiegel über der Weingeistlampe geglüht, so färbt sie sich an der Oberfläche braun durch höhere Oxydation des in ihr reichlich enthaltenen Manganoxyduls, und sintert etwas zusammen. Wählt man zu diesem Versuche die *glasige* Schlacke, so bemerkt man, dass sie ihre Beschaffenheit verloren und eine steinige angenommen hat, eine Veränderung, die von außen nach innen fortschreitet in dem Maasse, als die Temperatur steigt, so dass die Bruchstücke noch einen glasigen Kern enthalten. Glüht man dieselbe Schlacke im verdeckten Platintiegel im Windofen bei Koaksfeuer etwa eine halbe Stunde, so sintert sie sehr stark zusammen, schmilzt

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 73, S. 9.

auch theilweise, sieht außen braun, innen gelbgrün steinig-krystallinisch aus. Wird die steinige Schlacke eben so behandelt, so schmilzt sie zu einer porösen bimssteinartigen Masse von gleicher Farbe.

Die Zunahme des absoluten Gewichts ist hierbei immer nur unbedeutend, und steigt niemals bis zu 1 Proc. des Ganzen.

Merkwürdig ist es, dass zwischen der amorphen und krystallinischen Schlacke im spec. Gewicht kein deutlich hervortretender Unterschied sich finden lässt, wie man erwarten sollte. Bei beiden aber wird dasselbe durch Glühen vermindert, wie folgende Angaben darthun.

**A. Amorphe (glasige) Schlacke.**

	Spec. Gewicht	Dasselbe nach dem Glühen.
(An. 2 a)	3,256	3,142
Grundmasse einer sehr garen Schlacke, welche nur einzelne kryst. Partien einschliesst	3,03 bis 3,13	2,970
	3,054	2,918

**B. Krystallinische (steinige) Schlacke.**

(An. 5)	3,062 bis 3,063	3,027.
(An. 4.)	3,043	2,755

**Verhalten zu Chlorwasserstoffssäure.** Sämmtliche Schlacken werden, fein gepulvert, von Chlorwasserstoffssäure schon in der Kälte leicht zersetzt. Es entwickelt sich ein wenig Schwefelwasserstoffgas, und man erhält eine klare farblose oder gelbliche Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit zu einer dicken Gallerte gesteht. Die steinigen Schlacken werden nur etwas langsamer von der Säure zersetzt als die glasigen.

**Analyse.** Die geringen Quantitäten Schwefel und Alkali wurden nicht näher bestimmt. Das Eisen ist in den meisten Fällen nur als Oxydul vorhanden; zuweilen aber reagirt die frisch zersetzte Schlacke auch auf etwas Eisenoxyd.

- 1) Von sehr gaarem Gang. Nur die vorwaltende glasige Grundmasse analysirt.
- 2) Von gaarem Gang; glasige Grundmasse mit steinigen und krystallinischen Ausscheidungen. a) Glasige Grundmasse. b) Krystallinische Masse.
- 3) Von halbirtem Gang; ähnlich beschaffen. a) Glasige Grundmasse. b) Krystallinische Ausscheidungen.
- 4) Von sehr gaarem Gang; steinige und krystallinische grüne Schlacke.
- 5) Von gaarem Gange. Steinige und krystallinische Schlacke wie No. 4; mit einzelnen Krystallen.
- 6) Gaarschlacke, von C. Bromeis untersucht <sup>1)</sup>.
- 7) Schlacke von sehr rohem Gang; leberbraun, steinig, krystallinisch, mit einzelnen Krystallen.

	1.	2.		3.
	a.	b.		a.
Kieselsäure	39,99	41,08	41,41	39,19
Thonerde	5,88	10,88	10,56	9,52
Manganoxydul	25,04	20,57	20,66	23,88
Eisenoxydul	4,03	1,69	1,42	3,20
Kalkerde	20,56	23,76	25,31	24,19
Talkerde	2,41	0,58	0,42	0,62
	<u>97,91</u>	<u>98,56</u>	<u>99,76</u>	<u>100,60</u>
				<u>100,13.</u>
	4.	5.	6.	7.
Kieselsäure	41,49	42,64	43,58	38,58
Thonerde	4,96	6,58	5,12	11,27
Manganoxydul	24,85	21,65	22,18	24,53
Eisenoxydul	0,44	1,02	5,83	3,25
Kalkerde	26,66	25,35	20,00	21,55
Talkerde	1,10	0,34	2,18	0,82
	<u>99,50</u>	<u>97,58</u>	<u>Ca 1,11</u>	<u>100.</u>
				<u>100.</u>

Eine Vergleichung dieser Resultate lehrt, dass die Zusammensetzung der glasigen und der steinigen, d. h. der

1) Berg- und Hüttenm. Zeitung. 1842. S. 803.

*amorphen und krystallinischen Schlacke dieselbe ist.* Da die am deutlichsten krystallinischen Parthien, die sich, wo der Raum dazu vorhanden war, zu Krystallen ausbildeten, identisch sind mit dem amorphen Glase, so muß auch letzteres eine bestimmte Verbindung seyn.

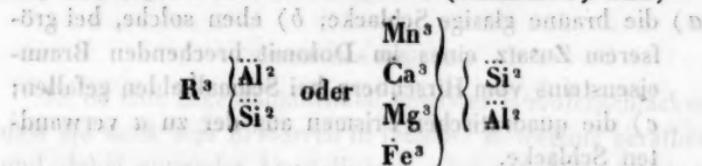
Untersuchen wir daher, welcher Art diese letztere seyn kann, so finden wir zwischen dem Sauerstoff der Basen R (Mn, Fe, Ca, Mg), der Thonerde (diesen = 1 gesetzt) und der Kieselsäure folgende Verhältnisse:

	R.	:	Äl.	:	Si.
1)	4,85	:	1	:	7,6
2a)	2,35	:	1	:	4,2
2b)	2,5	:	1	:	4,36
3a)	2,97	:	1	:	4,6
3b)	2,87	:	1	:	4,46
4)	5,92	:	1	:	9,3
5)	4,04	:	1	:	7,21
6)	5,36	:	1	:	9,5
7)	2,4	:	1	:	3,8.

Der zwischen 5 und 11 Proc. schwankende Gehalt an Thonerde macht es nicht unwahrscheinlich, daß dieselbe als elektro-negativer, die Kieselsäure ersetzender Bestandtheil auftritt. Nimmt man, wie v. Bonsdorff, und neuerlich Scheerer es an Mineralien zu beweisen gesucht haben,  $2\text{Si} = 3\text{Al}$  an, so hat man folgende Sauerstoffverhältnisse von R und (Si+Äl):

	R.	:	(Si+Äl).
1)	4,85	:	8,26=1
2a)	2,35	:	4,86=1
2b)	2,5	:	5,02=1
3a)	2,97	:	5,26=1
3b)	2,87	:	5,12=1
4)	5,92	:	9,96=1
5)	4,04	:	7,87=1
6)	5,36	:	10,16=1
7)	2,4	:	4,46=1

Hieraus möchte wohl hervorgehen, dass das unter dieser Annahme immer wiederkehrende Sauerstoffverhältniss = 1:2 ist, dass diese Schlacken Bisilicate (Aluminate) sind,



Es hat nun allerdings nicht den Anschein, als sey ihre Krystallform die des Augits, indessen abgesehen von dem Mangel an hinreichender Charakteristik jener, könnte die Verbindung  $R^3 Si^2$  wohl dimorph seyn.

Ganz übereinstimmend im Aeußern mit vielen dieser Mägdesprunger Schlacken erscheint eine Blauofenschlacke von Louisenthal im Gothaischen, welche Credner beschrieben hat <sup>1)</sup>). Sie war bei einer mit Holzkohlen verschmolzenen Beschickung von manganhaltigen Bräuneisensteinen von Friedrichsrode, Schmalkalden und Kamsdorf gefallen. Sie ist sehr leichtflüssig und zeichnet sich durch ihren Baryt- und Schwefelgehalt, von Schwerspath herrührend, aus, wiewohl sie, nach Credner's Versuchen, kein Schwefelbaryum, sondern Schwefelmangan zu enthalten scheint. Auch diese Schlacke wird durch Begießen mit Wasser zu einem weissen Bimsstein. An der Luft oder in Berührung mit kaltem Eisen erstarrt sie zu einem kolophoniumbraunen durchsichtigen Glase. Geschieht dies aber langsam, auf dem gleichzeitig abgelassenen Eisen, so bilden sich darin Kugeln von blättrig strahligem Gefüge und einzelne Krystalle, beide von hellgrüner Farbe. Erkaltet sie endlich möglichst langsam, in einer Grube von Kohlenlösche, so wird sie ganz und gar steinig, blättrigstrahlig und graugrün.

Die Krystalle, welche zum Theil in Höhlungen frei hervortreten, erscheinen theils als würfelähnliche quadratische Prismen und Tafeln, deren spec. Gew. = 3,11 bis 3,17, und welche an der Luft allmälig braun anlaufen, theils, obwohl seltener, als rhombische Prismen mit Zuschärfungsflä-

1) Leonhard's Jahrb. f. Min. 1837. S. 647.

chen auf den stumpfen Seitenkanten. Beide Arten sind von gleicher Farbe, die letztere etwas heller.

Credner untersuchte:

- a) die braune glasige Schlacke; b) eben solche, bei größerem Zusatz eines im Dolomit brechenden Brauneisensteins vom Hirschberg bei Schmalkalden gefallen; c) die quadratischen Prismen aus der zu a verwandten Schlacke.

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>
Kieselsäure	36,63	38,54	37,22
Thonerde	4,85	3,13	3,74
Eisenoxydul			
Manganoxydul	19,05	11,20	20,51
Kalkerde	25,92	29,93	27,07
Talkerde	4,71	9,17	2,84
Baryterde	7,59	7,91	8,26
Kali	etwas	—	—
Schwefel	0,32	0,90	0,33
Phosphorsäure	etwas	—	—
	99,07	100,78	99,97.

Durch diese Untersuchungen bestätigt sich zunächst das von mir im Vorhergehenden erhaltene Resultat, die gleiche Zusammensetzung der amorphen und krystallinischen Schlacke betreffend. Auch die Zusammensetzung nähert diese Schlacken den Mägdesprunger in hohem Grade, indem nur der bedeutende Barytgehalt einen Unterschied macht.

Berechnet man *a* und *c*, so findet man, dass der Sauerstoff der Basen zu dem der Thonerde und Kieselsäure ziemlich nahe  $= 2 : 3$  ist, so dass sie dieselbe Sättigungsstufe bilden, wie die sogleich zu beschreibende zerfallende Schlacke des Hohofens von Mägdesprung.

Von gleicher Natur scheint eine Schlacke vom Hohofen von Weiks bei Merthyr-Tydvil zu seyn, welche in einer dichten, grünen, steinigen Grundmasse 4- und 8seitige Prismen enthält, die nach Berthier (*Chimie minérale*, II, p. 227) aus Si 40,3, Al 14,0, Ca 35,0, Mg 5,7, Fe 1,6

Mn 1,9 bestehen. Der Sauerstoff der Basen R ist hier = 12,8; der der Kieselsäure +  $\frac{2}{3}$  der Thonerde = 25,4; also = 1 : 2.

#### Zerfallende Schlacke.

Es ist eine Eigenthümlichkeit gewisser Hohofenschlacken, dass sie *nach dem Erstarren* in lebhafte Bewegung gerathen, und dabei entweder krystallisiren oder zu einem lockeren Pulver zerfallen. Diese merkwürdige Erscheinung ist zuerst von Zincken beobachtet und näher beschrieben worden <sup>1)</sup>.

»Wenn sich,« sagt Derselbe, »bei dem Hohofenproces zu Mägdesprung im Vorheerde Schlackenknoten bildeten, und noch weich herausgezogen wurden, so dringen beim Zerschlagen der noch dunkel rothglühenden Stücke aus der ganzen Bruchfläche unter deutlichem Eglühen und mit grosser Schnelligkeit eine Menge Krystalle heraus, die jedoch nie so vollkommen scharf ausgebildet sind, wie die in den Höhlungen der Schlacken entstandenen. Die Bruchfläche der glühend zerschlagenen Schlacken ist nach dem Erkalten schwarz geworden, die der kalt zerschlagenen bleibt grün, was von der höheren Oxydation des Manganoxyduls herführt. Diese Erscheinungen treten aber nur bei sehr garem Gange des Ofens ein, und auch nicht bei jeder Be- schickung. Die Erscheinung ist ganz analog der von Marx bemerkten Krystallbildung des geschmolzenen und an der Oberfläche schon erstarrten essigsauren Natrons.«

Auf ein damit im nahen Zusammenhange stehendes Phänomen bin ich gleichfalls von Hrn. Oberbergrath Zincken aufmerksam gemacht wurden, der dasselbe zu verschiedenen Zeiten beobachtet hat.

Die vollkommen glasige Schlacke des Mägdesprunger Hohofens, wenn sie längst fest geworden und so weit abgekühlt ist, dass man sie fast mit der Hand berühren kann, decrepitirt bisweilen mit grosser Lebhaftigkeit, jedoch nur mit schwachem Geräusch, und zerfällt zu einem Pulver, an

1) Erdmann's Journ. f. techn. u. ökonom. Chem., II, S. 394.

dem man keine regelmässige Form der Theilchen wahrnehmen kann. Oft bleiben Kernstücke unzersprengt zurück. Diese haben ein emailartiges blaugrünes Ansehen und glänzenden glasigen Bruch.

Hrn. Hüttenmeister Bischof in Mägdesprung verdanke ich folgende Notiz über diese während der zuletzt beendigten Campagne einmal bemerkte Erscheinung.

Nach einer einige Tage zuvor stattgefundenen Abräumung der Rast hatte sich im unteren Theile des Ofenschachtes etwas Frischeisen angesetzt, zu dessen Wegräumung das Erzquantum vermindert wurde, was einen sehr gaaren Gang zur Folge hatte. Eine Portion Schlacke war seitwärts vom Abstich in eine Grube gelaufen, und darin langsam erstarrt. Sie erschien etwas porös mit schmutzigrünen Krystallen in einer bräunlichen Grundmasse. Nachdem sie längst zu glühen aufgehört, fing sie an, von außen sehr lebendig zu Pulver zu zerfallen, indem sie gleich einem Ameisenhaufen in Bewegung gerieth. Diese Veränderung zeigte sich zuerst an der Grundmasse, welche ein feines hellgelbes Pulver bildete, während die einzeln herausfallenden Krystalle sich dann gleichfalls in ein eben solches von grünlicher Farbe verwandelten. Nach Verlauf von etwa sechs Stunden hatte die ganze erwähnte Schlackenmasse die Verwandlung erfahren, so daß nur einzelne Theile fest geblieben waren.

Untersucht wurden: 1) eine dichte steinige Probe von hellgrüner Farbe; 2) und 3) das durch das Zerlaufen der Schlacke selbst entstandene grobe gelbliche Pulver.

Alle diese Proben waren von früheren Vorkommen.

	1.	2.	3.
Kieselsäure	36,22	36,17	36,12
Thonerde	8,14	8,17	6,15
Manganoxydul	23,52	20,74	26,94
Eisenoxydul	2,14	2,33	1,60
Kalkerde	28,01	31,73	28,22
Talkerde	1,92	0,53	0,92
Schwefel		0,65	
	99,95	100,32	99,95 <sup>1)</sup> .

1) No. 1 und 3 sind von Hrn. Rienecker, No. 2 von Hrn. Pearce in meinem Laboratorio untersucht.

Hier ist das Sauerstoffverhältnis:  $\text{R} : \text{Al} : \text{Si}$

In 1)  $= 3,8 : 1 : 4,98$   
 - 2)  $= 3,78 : 1 : 4,93$   
 - 3)  $= 5,15 : 1 : 6,54$

so dass 1 und 2 bei der Annahme von  $4 : 1 : 5 = 4\text{R}^3\text{Si} + \text{AlSi}$  seyn würden. Setzt man aber  $3\text{Al} = 2\text{Si}$ , so hat man:

$\text{R} : \text{Si} + \text{Al}$

In 1)  $= 3,8 : 5,64 = 1 : 1,49$   
 - 2)  $= 3,78 : 5,59 = 1 : 1,48$   
 - 3)  $= 5,15 : 7,2 = 1 : 1,40$

oder fast das Verhältnis  $1 : 1,5 = 2 : 3$ , so dass diese Schlacken Halbsilicate (Aluminate),  $\text{R}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Si} \\ \text{Al} \end{array} \right.$  oder  $\text{R}^3 \text{Si}^2 + \text{R}^3 \text{Si}$  zu seyn scheinen.

Ferner habe ich eine Probe der zerfallenen Schlacke von der letzten Ofencampagne untersucht, wozu Hr. Bischof mir das Material mittheilte. Die Analyse gab:

	Sauerstoff.	
Kieselsäure	35,37	18,38
Thonerde	6,02	2,81
Eisenoxydul	1,26	0,28
Manganoxydul	20,52	4,59
Kalkerde	35,90	10,21
Talkerde	0,83	0,33
Baryterde	0,06	0,00
Kali	0,58	0,08
Schwefelcalcium	0,70	
	<hr/> 101,24	

Wird  $3\text{Al} = 2\text{Si}$  gesetzt, so ist das Sauerstoffverhältnis von Basis und Säure  $= 1 : 1,3$ . Setzt man dasselbe  $= 1 : 1\frac{1}{3}$ , so ist diese Schlacke  $= \text{R}^3 \text{Si}^2 + 2\text{R}^3 \text{Si}$ .

Man sieht also, dass die gewöhnliche Schelacke ein Bisilicat ist, die zerfallende aber neben diesem noch Singulosilicat enthält. Vielleicht ist die Sonderung in diese beiden die Ursache jenes eigenthümlichen Phänomens.

Wie nahe übereinstimmend die Natur aller Schelacken ist, welche in sehr entfernten Orten unter ähnlichen Verhältnissen fallen, dazu liefern die lombardischen Eisenhütten einen weiteren Beleg. Bei Pisogna am Lago Iseo wird aus einem an Mangan reichen Spatheisenstein in Blauöfen weisses Roheisen (zum Theil Spiegeleisen) erblasen. Die Schelacke ist sehr dünnflüssig, und wird beim Erkalten dicht, steinig und hell olivengrün. Mit Chlorwasserstoffsäure gelatinirt sie. Nach Audibert<sup>1)</sup> enthielt eine Probe:

	Sauerstoff.		
Kieselsäure	43,6		22,65
Thonerde			
Eisenoxydul		Spuren	
Manganoxydul	26,3	5,89	
Kalkerde	17,0	4,83	
Talkerde	4,8	1,89	
Baryerde	4,6	0,48	
Schwefel	1,0		
	97,3.		

Auch hier ist die Verbindung so ziemlich =  $R^2 Si$ .

## II. Schelacke von Olsberg bei Bigge in Westphalen.

An dem genannten Orte verschmilzt man Roth- und Brauneisenstein von Brilon und aus der Umgegend mit heissem Winde. Die Schelacke ist hellgrau, durchaus krystallinisch und zum Theil ausgezeichnet krystallisiert. Noegerath hat sie zuerst beschrieben<sup>2)</sup>. Die Krystalle ha-

1) *Ann. des Mines, IV, Sér. I, p. 613.*

2) *Compt. rend., T. X, p. 897.* Auch *Journ. f. pract. Chemie, Bd. 20, S. 501.*

ben die Form des Augits, ein rhombisches Prisma von  $87^{\circ}$  und  $93^{\circ}$ , oft von einem augitartigen Flächenpaar in der Endigung zugeschrägt. Sie sollen zuweilen von der Größe eines Zolls vorkommen.

Das spec. Gewicht ist = 3,024.

Diese Schläcke wird von Säuren nur wenig angegriffen. Sie wurde durch Glühen mit kohlensaurem Natron zerlegt.

1) Ist das Mittel mehrerer Versuche von mir mit der krystallinischen Grundmasse; 2) ist eine Analyse der Krystalle, von Percy, und 3) eine der krystallinischen Masse, von Forbes<sup>1)</sup>.

	1.	2.	3.
Kieselsäure	55,25	53,37	53,76
Thonerde	5,71	5,12	4,76
Kalkerde	27,60	30,71	29,48
Talkerde	7,01	9,50	9,82
Manganoxydul	3,16	1,41	1,30
Eisenoxydul	1,27	0,95	1,48
	100	100,06	100,60

Die Sauerstoffproportionen sind:

$$\text{R.} : \text{Al.} : \text{Si.}$$

$$\text{In 1)} = 11,6 : 2,66 : 28,71$$

$$\text{In 2)} = 12,8 : 2,8 : 27,72$$

$$\text{In 3)} = 12,87 : 2,22 : 27,93.$$

Setzt man auch hier  $3\text{Al} = 2\text{Si}$ , so erhält man:

$$\text{R.} : \text{Si} + \text{Al.}$$

$$\text{In 1)} = 11,6 : 30,48 = 1 : 2,63$$

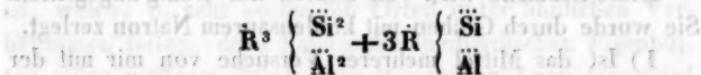
$$\text{In 2)} = 12,8 : 29,59 = 1 : 2,31$$

$$\text{In 3)} = 12,87 : 29,41 = 1 : 2,29.$$

Wenn man sich erlauben darf, das Mittel, nämlich  $1 : 2\frac{1}{2}$ ,

1) *On crystalline Slags, by John Percy. Report of the sixteenth meeting of the British Association for the Advancement of Science held at Southampton in Septbr. 1846.*

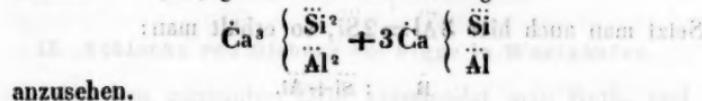
zu nehmen, so ist diese Schlacke  $= \dot{R}^3 \left\{ \begin{array}{l} \ddot{\text{Si}}^2 \\ \ddot{\text{Al}}^2 \end{array} \right. + 3\dot{R} \left\{ \begin{array}{l} \ddot{\text{Si}} \\ \ddot{\text{Al}} \end{array} \right. ,$  d. h. eine Verbindung von Bisilicat (Aluminat) und Trisilicat (Aluminat) in solchem Verhältnis, daß beide gleichviel Basis enthalten,



An diese Schlacke reiht sich eine andere, welche beim Ausbrechen des Hohofens von Oberweiler im Breisgau im Gestell sich vorfand, und die von Walchner beschrieben und untersucht wurde <sup>1)</sup>). Sie ist gleichfalls grauweiss, glasglänzend, durchscheinend, vollkommen blättrig und dem Tafelspath ( $\text{Ca}^3\ddot{\text{Si}}^2$ ) höchst ähnlich. Von Chlorwasserstoff-säure wird sie zersetzt.

			Sauerstoff.
Kieselsäure	49,734		25,84
Thonerde	7,820		3,65
Kalkerde	40,786	11,60	
Eisenoxydul	0,308	0,07	
			29,49
			11,67
			98,648.

Sie ist daher, da der Sauerstoff von  $\dot{R} : \ddot{\text{Al}} : \ddot{\text{Si}} = 3,2 : 1 : 7,0$  ist, entweder als  $3\text{Ca}^3\ddot{\text{Si}}^2 + \ddot{\text{Al}}\ddot{\text{Si}}$ , oder, da  $\dot{R} : \ddot{\text{Si}} + \ddot{\text{Al}} = 1 : 2,42$ , gleich der von Olsberg als



### III. Hohofenschlacke von Ilsenburg am Harz.

Die untersuchte Schlacke, bei gaarem Ofengange gefallen, hat die normale Beschaffenheit einer Hohofenschlacke von der Erzeugung grauen Roheisens mit Holzkohlen. Sie ist glasig, grau, hie und da bläulich, in dünnen Splittern

1) Schweigg. Journal, Bd. 47, S. 245.

durchsichtig, wird aber durch langsames Erkalten steinig und graugelb, und aus dieser Masse treten hier und da sechseitige Tafeln mit abgestumpften Kanten hervor. Sie wird von Säuren nicht gut zersetzt. Dr. Wolcott Gibbs hat in meinem Laboratorio eine Probe der glasigen Masse untersucht, und darin gefunden:

	Sauerstoff.	
Kieselsäure	59,65	31,0
Thonerde	5,54	2,58
Eisenoxydul	2,64	0,58
Manganoxydul	0,99	0,22
Kalkerde	27,79	7,90
Talkerde	1,09	0,42
	97,70	

Der Sauerstoff der Basen R verhält sich hier zu dem der Kieselsäure und Thonerde = 10 : 36. Sind die fehlenden 2,3 Prozent, wie man glauben darf, Basis, so dürfte

diese Schlacke ein Trisilicat (Aluminat) R  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Si} \\ \text{Al} \end{array} \right.$  seyn.

Es scheint mir diese Schlacke identisch zu seyn mit derjenigen, welche F. Koch mit dem Namen *Kieselschmelz* bezeichnet, und krystallographisch so schön beschrieben hat <sup>1)</sup>). Ihre Krystalle gehören dem 2- und 2gliedrigen System an, und haben zur Grundform ein Rhombenoctaëder, dessen Flächen gegen die Axe c unter  $19^\circ 28' 17''$  geneigt sind. Sehr häufig aber tritt die Abstumpfung seiner Seitenkanten, das erste zugehörige Paar,  $a : b : \infty c$ , als ein rhombisches Prisma von  $120^\circ$  und  $60^\circ$  auf, mit dem dritten Paar  $a : c : \infty b$ , als eine Zuschärfung auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzt. Statt dieses letzteren erscheint auch das zweite Paar  $b : c : \infty a$ , oder die Abstumpfung der schärferen Endkanten der Grundform, welche durch Ausdehnung der Krystalle in der Axenrichtung b ein Prisma

1) F. Koch, Beiträge zur Kenntniß krystallinischer Hüttenprodukte. Göttingen 1822.

von  $109^{\circ} 28'$  (dem Octaëderwinkel) und  $70^{\circ} 32'$  bildet. Wenn das erste Paar ( $a : b : \infty c$ ) mit der Abstumpfung der scharfen Seitenkanten ( $b : \infty a : \infty c$ ) und der geraden Endfläche in Combination tritt, so bildet diese Schlacke reguläre 6 seitige Prismen, deren Endkanten abgestumpft werden durch Flächen eines Rhombenoctaëders aus der Seitenkantenzone des Hauptoctaëders (d. h. was  $a : nc$  oder  $\frac{1}{n}c$  ist) und durch die eines Flächenpaars aus der Zone des zweiten zugehörigen Paars ( $b : \frac{1}{n}c : \infty a$  oder  $b : nc : \infty a$ )<sup>1</sup>). Eine solche Combination scheint die vorliegende der Ilsenburger Schlackenkrystalle zu seyn.

Nach Koch besteht der Kieselschmelz aus:

Kieselsäure	57,82
Thonerde	6,91
Eisenoxydul	0,18
Manganoxydul	1,86
Kalkerde	26,11
Talkerde	3,96
	<hr/>
	96,84 <sup>2</sup> ).

Der über 3 Proc. betragende Verlust erlaubt zwar keine genauere Berechnung; allein verglichen mit der Analyse der Ilsenburger Schlacke ergiebt sich wohl die Uebereinstimmung beider, die ohne Zweifel Trisilicate sind.

Wir reihen dem Vorstehenden noch einige Resultate der Untersuchung krystallisirter Hohofenschlacken an, die in der angeführten Abhandlung von Percy enthalten sind.

IV.

1) Nach Hausmann (*De usu exper. metallurg. ad disquis. geol. adjuv.*, Götting. gel. Anz. 1837. 50) ist die Form ähnlich der des Nephelins. Aber die Mischung ist von der dieses Minerals weit verschieden.

2) Nach einer Correction der erhaltenen Resultate.

IV. Folgende Schlacken waren von gleicher Beschaffenheit.

1) und 2) Von Dudley. Bei heissem Winde erblasen.

3) Von Blackwells Werken zu Russells-hall bei Dudley.

Bei fehlerhaftem Ofengange, durch Unterbrechung des Windstroms.

4) Ebendaher.

5) Von Philip William Wednesbury Oak Werken bei Tipton. Bei kaltem Winde erblasen.

6) Von dem Hohofen la Providence zu Marchienne bei Charleroy in Belgien; mit heissem Winde.

Die Krystalle dieser Schlacken sind quadratische Prismen, oft mit gerader Abstumpfung der Seitenkanten. Die Härte ist bei allen fast = 6; das spec. Gewicht = 2,9. Eine weitere Charakteristik ist nicht angegeben.

Von Chlorwasserstoffsäure werden sie sämmtlich leicht zersetzt.

	1. P.	2. P.	3. P.	4. F.	5. F.	6. P. <sup>1)</sup> .
Kiesel säure	38,05	38,76	37,63	37,91	39,52	42,06
Thonerde	14,11	14,48	12,78	13,01	15,11	12,93
Kalkerde	35,70	35,68	33,46	31,43	32,52	32,53
Talkerde	7,61	6,84	6,64	7,24	3,49	1,06
Manganoxydul	0,40	0,23	2,64	2,79	2,89	2,26
Eisenoxydul	1,27	1,18	3,91	0,93	2,02	4,94
Kali	1,85	1,11	1,92	2,60	1,06	2,69
Schwefelcalcium	0,82	0,98	0,68	3,65	2,15	1,03
	99,81	99,26	99,66	99,56	98,76	0,31 $\overline{\text{Al}^2 \text{P}^3}$
						99,81.

Die Sauerstoffverhältnisse sind hier folgende:

R : Al : Si

1) = 13,66 : 6,59 : 19,76 = 2,07 : 1 : 3,00

2) = 13,63 : 6,76 : 20,14 = 2,01 : 1 : 2,98

3) = 13,77 : 5,97 : 19,55 = 2,3 : 1 : 3,27

4) = 12,90 : 6,07 : 19,69 = 2,12 : 1 : 3,24

5) = 11,78 : 7,05 : 20,53 = 1,67 : 1 : 2,91

6) = 11,63 : 6,04 : 21,84 = 1,92 : 1 : 3,61.

1) P. = Percy, F. = Forbes.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXIV.

Das Mittel ist  $= 2,01 : 1 : 3,17$ , wofür man wohl  $2 : 1 : 3$  setzen darf. Wird die Thonerde hier bei ihrem einfachen Verhältnis zu den übrigen Basen gleichfalls als Basis betrachtet, so führt jenes Verhältnis zu dem Ausdruck



Unter den Mineralien sind es der sogenannte derbe Gehlenit, eine wenig bekannte Substanz, und der Humboldtolith (Melilith), welche denselben Ausdruck haben; nur enthält der letztere neben Thonerde noch Eisenoxyd, und neben wenig Kali eine grössere Menge Natron.

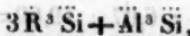
#### V. Schlacke von Oldbury,

von einem mit heißem Winde betriebenen Hohofen des Hrn. Dawes. Sie bildet dünne rechtwinklig vierseitige Tafeln, die vielleicht dem viergliedrigen System angehören. Sie sind weiß und durchscheinend. Ihre Härte ist die der zuvor erwähnten Schlacken.

Das Mittel dreier Analysen von Percy war:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	28,32		14,71
Thonerde	24,24		11,33
Kalkerde	40,12	11,27	
Talkerde	2,79	1,08	
Manganoxydul	0,07	0,01	12,53
Eisenoxydul	0,27	0,06	
Kali	0,64	0,11	
Schwefelsaurer Kalk	0,26		
Schwefelcalcium	3,38		
			100,09.

Die Sauerstoffproportionen von R, Al und Si sind hier  $= 1,1 : 1 : 1,3 = 3 : 3 : 4$ , so dass diese Schlacke sehr gut durch



repräsentirt wird. Dies ist aber die Zusammensetzung des *Gehlenits*, wie sie meine neuesten Versuche ergeben haben<sup>1</sup>).

1) Drittes Suppl. zu meinen Handwörterb. des chem. Theils der Min. S. 47.

In der Härte und der Krystallform stimmt diese Schlacke gewiss mit demselben überein.

**VI. Schlacke von L'Esperance bei Seraing unweit Lüttich,**

bei heissem Winde erblasen. Braun, porös, undeutlich krystallinisch.

Die Analyse von Forbes gab:

Kieselsäure	55,77	28,97
Thonerde	13,90	6,40
Kalkerde	22,22	6,24
Talkerde	2,10	0,81
Manganoxydul	2,52	0,56
Eisenoxydul	2,12	0,48
Kali	1,78	0,30
		100,41.

Das Sauerstoffverhältnis ist hier  $= 1,3 : 1 : 4,5 = 8 : 6 : 27$   
 $= R^8, Al^2, Si^9$ , woraus man nur die sehr zusammengesetzte

Formel:

$2R^8Si + AlSi^2$   
 $+ 2R^8Si^2 + AlSi$  ableiten könnte.

XI. Ueber die salpetrichtsauren Salze;  
 von N. W. Fischer.

**Erster Artikel.**

**Darstellung und qualitatives Verhalten.**

Als ich im J. 1830 mit der Untersuchung dieser Salze mich beschäftigte, und eine vorläufige Notiz darüber in diesen Annalen, Bd. 21, S. 160, mittheilte, hatte ich nach der An-

sicht aller meiner Vorgänger diese Salze als Stickoxyverbindungen bezeichnet. Bald darauf wurden sie jedoch von Mitscherlich in seinem Lehrbuch der Chemie vom Jahr 1831 als salpetrichtsaure Salze erkannt. Aus Verdruss über meinen Irrthum, und dass ich nicht darauf aufmerksam gemacht worden bin, habe ich von der schon vorgerückten Arbeit nichts weiter bekannt gemacht. Indem ich mich aber bei Gelegenheit der neulichen Untersuchung des Braunauer Meteoreisens an das zu jener Zeit dargestellte Kobaltsalz erinnerte, worauf ich das Verfahren gegründet, Kobalt von Nickel zu scheiden (S. diese Annal., Bd. 73, S. 477) entschloss ich mich, die Untersuchung dieser Salze von Neuem vorzunehmen, deren Ergebnisse ich um so mehr mittheilen zu dürfen glaube, als, so viel mir bekannt, seit jener Zeit nichts Erhebliches über diese interessante Gattung von Salzen bekannt geworden ist.

### 1) Salpetrichtsaures Kali.

Wie bekannt, wird dieses Salz aus dem salpetersauren durch Glühen dargestellt; aber das geglißte Salz enthält zugleich salpetersaures und freies Kali wie stark oder schwach auch das Glühen war, nur wird im ersten Falle die Menge des salpetersauren geringer als im letzten, dagegen das freie Kali mehr im ersten als im letzten Fall mit dem salpetrichtsauren Kali verbunden seyn. Um es nun rein darzustellen habe ich folgendes Verfahren angewandt. Die stark geglißte Salzmasse wurde in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst, die Flüssigkeit nach 24 Stunden von dem herauskrystallirten Salpeter abgegossen, das in derselben enthaltene freie Kali mit sehr verdünnter Essigsäure — destillirtem Essig — neutralisiert, in eine Flasche gegossen, und das doppelte Volum, 90 Proc., Weingeist zugesetzt und damit geschüttelt. Nach einigen Stunden ruhigen Stehens hatte sich auf den Boden der Flasche krystallirter Salpeter, über diesem eine gelbliche ölige Flüssigkeit, und über dieser eine farblose wässrige abgeschieden. Die letzte enthält das essigsaure Kali in wässrigem

Weingeist die erste das salpetrichsaure Kali in Wasser gelöst. (Die Anziehung dieses Salzes zum Wasser ist so stark, dass der Weingeist von der angegebenen Concentration es nur bis zu einem bestimmten Verhältnis zu entziehen vermag). Unter einer Glocke zugleich mit Schwefelsäure krystallisiert das Salz aus der gelblichen Auflösung in undeutlichen kubischen (?) Krystallen, die schnell an der Luft zerfließen.

Das trockne Salz ist weiss, die Auflösung gelblich, welches auch bei den folgenden alkalischen und alkalischerdigen Salzen der Fall ist, im Weingeist unlöslich, es wird daher durch eine gehörige Menge wasserfreien Weingeistes aus der concentrirt wässrigen gefällt.

## 2) Das Natronsalz.

Die Darstellung durch Glühen des salpetersauren Salzes. Die Zersetzung ist hier leichter als beim salpetersauren Kali. Die geglühte Masse enthält daher bei gleichem Hitzegrad mehr salpetrichsaures Salz als beim Glühen des Salpeters, zugleich aber auch mehr freie Base.

Die Reinigung geschieht ebenfalls wie beim Kalisalz, d. h. das geglühte Salz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit von dem herauskrystallisierten salpetersauren Natron abgegossen, das saure Natron mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und mit Weingeist vermischt; aber dadurch wird das Salz noch nicht ganz rein erhalten. Durch den Weingeist nämlich wird zwar der größte Theil des salpetersauren und essigsäuren Natrons als krystallinisches Pulver abgeschieden, aber die darüber stehende Flüssigkeit — hier bildet sich nur eine — enthält mit dem salpetrichsauren Natron zugleich eine geringe Menge salpetersaures und essigsäures. Um das Salz rein zu erhalten, muss die weingeistige Lösung zur Trockne verdampft und einige Tage lang der Luft ausgesetzt werden. Das salpetrichsaure Salz zerfließt dann durch die angezogene Feuchtigkeit der Luft, und wird von dem salpetersauren und essigsäuren abgegossen. Durch Schwefelsäure getrocknet, stellt sich das Salz kry-

stallinischer dar. Wie angegeben, zerfliest es zwar ebenfalls an der Luft, aber weit langsamer als das Kalisalz, von dem es sich besonders durch die Auflöslichkeit im Weingeist unterscheidet.

### 3) Das Barytsalz.

Zur Reindarstellung aus dem geglühten salpetersauren Salz wird die freie Baryerde aus der Auflösung der geglühten Salzmasse durch hineingeleitete Kohlensäure abgeschieden, das Filtrat zur Trockne abgedampft, in der geringsten Menge Wasser gelöst und die doppelte Menge Weingeist zugesetzt, wodurch der größte Theil des salpetersauren Salzes abgeschieden wird. Die geringe Menge dieses Salzes, welche noch mit dem salpetrichthaften in dem wässrigen Weingeist geblieben, krystallisiert aus der Auflösung beim gelinden Verdampfen.

Dieses Salz krystallisiert in zwei Formen: als sehr feine Nadeln — sechsseitige reguläre Prismen — und als kurze dicke Säulen des isoklinischen 2- und 2gliedrigen Systems, rhombische Prismen von  $71\frac{1}{2}^{\circ}$  mit der Basis  $^{\circ}$ ). Es ist vollkommen luftbeständig, im Wasser leicht auflöslich und auch im Weingeist von der angegebenen Concentration.

### 4) Das Strontiansalz.

Die Reindarstellung aus dem durch's Glühen zersetzen salpetersauren Salz wird ganz so wie beim Barytsalz bewirkt, nur muß hier die weingeistige Lösung weit mehr verdampft werden, um alles salpetersaure Salz abzuscheiden.

Das Salz krystallisiert in feinen Nadeln, die sächerartig auseinandergehen, es zieht die Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliest sehr langsam in feuchter Luft, in trockner hingegen wird es nur feucht, ohne zu zerfliesen. Daher es, in einem flachen Gefäße der Luft ausgesetzt, nach dem hygroskopischen Zustande derselben bald zerflossen, bald

1) Die nähere Bestimmung der Krystallisation dieses Salzes, so wie die von 8, 9, 10 und 11, habe ich der Güte des Hrn. Prof. Frankenheim zu verdanken.

krystallisiert erscheint. Was auch, wie bekannt, bei einigen anderen Salzen der Fall ist.

### 5) Das Kalksalz.

Dieses wird zwar ebenfalls aus dem geglühten salpetersauren erhalten, aber die Reindarstellung ist dabei so schwierig, dass ich zur Darstellung desselben das Verfahren angewandt habe, durch welches die folgenden Salze allein dargestellt werden können, nämlich durch Anwendung des salpetrichsauren Silberoxyds. Zu diesem Ende wurde das Silbersalz in siedendes Wasser aufgelöst und die Lösung mit einem Ueberschuss von Kalkwasser vermischt. Die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Silberoxyd abgegossen, enthält die salpetrichsaure Kalkerde aber zugleich auch, ungeachtet des im Ueberschuss angewandten Kalkwassers noch etwas Silbersalz — weil die gebildete salpetrichsaure Kalkerde, wie die anderen alkalischen und alkalischerdigen Salze, eine grosse Neigung hat, mit dem Silbersalz ein Doppelsalz zu bilden. — Durch Schwefelwasserstoffgas wird daher das Silber, so wie durch Kohlensäure die überschüssige Kalkerde aus der Flüssigkeit abgeschieden und das Filtrat bei gelinder Wärme verdampft.

Dieses Salz krystallisiert prismatisch, zerfließt an der Luft und ist im wasserfreien Weingeist unlöslich.

### 6) Das Ammoniaksalz.

Wie schon beim vorigen Salz angegeben, kann dieses, wie alle folgenden salpetrichsauren Salze, nicht durch Zersetzung des salpetersauren erhalten werden. Am leichtesten ist es aus dem salpetrichsauren Silberoxyd durch Zusammenreiben mit einer gesättigten Chlorammoniumlösung zu bereiten, wobei das Chlorammonium in etwas geringerer Menge angewandt wird, als zur Zersetzung alles Silbersalzes erforderlich ist; die geringe Menge Silbersalz, welche die Auflösung etwa noch enthält, wird durch Schwefelwasserstoff gefällt und aus dem Filtrat, der Selbstverdunstung überlassen, krystallisiert das Salz. Es bildet nadelförmige

Krystalle, ist luftbeständig, im Wasser leicht löslich und sehr leicht schon bei gelinder Wärme zersetzbare.

7) Das Magnesiasalz.

Wird leicht durch Kochen der salpetrichtsauren Silberlösung mit kaustischer Magnesia erhalten, wobei die von dem ausgeschiedenen Silberoxyd und der überschüssigen Magnesia abgegossene Flüssigkeit ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zu behandeln ist, um das noch aufgelöste Silber zu fällen. Um das Salz aus der Auflösung im festen Zustand zu erhalten, darf hier eben so wenig wie bei der vorhergehenden Wärme angewandt werden, sondern es kann dies nur unter einer Glocke durch Schwefelsäure bewirkt werden.

Man erhält es dann als eine blättrige Salzmasse, welche an der Luft zerfliesst, beim Erwärmen leicht zersetzt wird und in wasserfreiem Weingeist unlöslich ist.

8) Das Silbersalz.

So wenig wie die letzten zwei Salze kann auch dieses aus der salpetersauren Verbindung durch Zersetzung mittelst der Hitze dargestellt werden. Dagegen ist es leicht zu erhalten durch's Vermischen der salpetersauren Silberoxydlösung mit der Auflösung der angegebenen salpetrichtsauren Alkalien oder alkalischen Erden. Es fällt dabei als haarförmiges Pulver nieder, und kann durch Aussüßen mit geringen Mengen kalten Wassers von der Mutterlauge befreit werden.

Es ist als haarförmiges Pulver fast ganz weiß, nimmt aber in deutlichen Krystallen eine gelbe Farbe an, und zwar eine um so höhere, je größer die Krystalle. Die Form derselben ist lange Fasern, Prismen von  $59^{\circ}$  mit schiefer Endfläche, wahrscheinlich triklinisch. (Schöne, mehrere Zoll lange Nadeln kann man erhalten, wenn man die Auflösung dieses Salzes, bei erhöhter Temperatur bereitet, der Selbstverdunstung beim Ausschluß des Lichts überläßt.)

In Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist es schwer,

in 300 Theilen, beim Siedpunkt, ziemlich leicht auflöslich, im Weingeist unlöslich. Dem Lichte ausgesetzt oder in Berührung mit organischen Körpern, z. B. auf Papier gelegt, wird es auf der Oberfläche metallisch. Durch diese Schwerauflöslichkeit in kaltem und Leichtlöslichkeit in heissem Wasser ist dieses Salz leicht zu reinigen, wenn es auch durch unreines salpetrichtsaures Kali dargestellt worden ist.

Andere Metallsalze werden am leichtesten aus diesem Silbersalz dargestellt, indem die Metalle, welche das Silber auf nassem Wege zu reduciren vermögen, auf die Auflösung dieses Salzes einwirken. Doch werden dabei nur die salpetrichtsauren Salze des Zinks, Kadmiums, Bleis, Kupfers und Kobalts gebildet. Zinn, Wismuth, Quecksilber und Spießglanz bewirken zwar die Reduction des Silbers, ohne jedoch ein solches Salz zu bilden, und Eisen und Nickel bewirken nicht einmal die Reduction. Die Eigenschaften dieser gebildeten Metallsalze sind bei der geringen Menge, in welcher sie dargestellt worden sind, nicht näher untersucht worden. Im Allgemeinen jedoch kann angegeben werden, dass sie krystallisirbar, luftbeständig, leicht löslich und schon bei gelinder Wärme leicht zersetzbar sind. Das Kupfer- und Bleisalz schon beim Selbstverdunsten, wobei sie in basische Salze übergehen. Das Kupfer- und Kobaltsalz ist gefärbt, erstes grün, das zweite roth, die anderen sind farblos. Das basische Kupfersalz, welches sich beim Verdunsten der grünen Auflösung des neutralen Salzes abscheidet, bildet schöne glänzende blaue Blättchen, die unlöslich sind.

Interessanter als diese einfachen Metallsalze, sind die Doppelsalze, welche einige mit dem salpetrichtsauren Kali bilden, wie dieses schon in jener Notiz, a. a. O. S. 161, erwähnt worden ist.

Zu den näher untersuchten gehören:

### 9) Das salpetrichsaure Silberoxydkali.

Es wird sehr leicht dargestellt, wenn zu der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds die des salpetrichsauren Kalis in Ueberschuss gesetzt wird. Je nachdem die Auflösungen concentrirt sind, findet entweder kein Niederschlag von dem gebildeten salpetrichsauren Silberoxyd statt, oder wenn er anfangs erfolgte, wird er später durch einen Zusatz von salpetrichsaurem Kali wieder aufgelöst. Sind beide Auflösungen sehr gesättigt, so erfolgt die Krystallisation des Doppelsalzes unmittelbar beim Vermischen, war dieses nicht der Fall, so erfolgt sie beim Selbstverdunsten der Flüssigkeit, die natürlich unter einer Glocke durch Schwefelsäure sehr beschleunigt wird; auch kann sie durch Wärme, aber nur bis höchstens  $30^{\circ}$  bis  $40^{\circ}$ , unterstützt werden.

Es krystallisiert a) in rhombischen Tafeln von etwa  $50^{\circ}$  mit der geraden Abstumpfung der spitzen Ecken und mehrerer anderer Randflächen, die theils horizontale Prismen, theils rhombische Octaëder sind. In einem der Prismen ist die Neigung  $53^{\circ}$ . b) in Krystallen derselben Art, aber von anderer Ausbildung, indem das Prisma von  $53^{\circ}$  vorherrscht. Es hat eine gelbliche Farbe, ist luftbeständig, erleidet schon bei gelinder Wärme eine schwache Zersetzung, indem es in Silber- und Kalisalz zerfällt; stärker erhitzt, wird das Silbersalz zersetzt, wobei sich salpetrichre Säure entwickelt und metallisches Silber zurückbleibt, zugleich mit dem unzersetzt gebliebenen Kalisalz. Bei Einwirkung des Wassers findet dasselbe wie bei der Wärme statt; es wird nämlich in die beiden Salze zersetzt, aus welchen es besteht, wobei das Wasser das Kalisalz auflöst, das Silbersalz hingegen bis auf eine sehr geringe Menge ungelöst lässt. Daher verliert das Salz beim Uebergießen mit Wasser seine Durchsichtigkeit und Krystallisation. Daher endlich kann dieses Salz auch nicht gebildet werden, wenn die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds oder des salpetrichsauren Kalis sehr verdünnt angewandt wird.

Aehnliche Doppelsalze bildet das Silbersalz mit den an-

dern salpetrichtsauren alkalischen und alkalischerdigen Salzen, namentlich mit dem Natron-, Ammoniak- und Barytsalz.

10) Salpetrichtsaures Palladiumoxydulkali.

Dieses wird eben so wie das Silbersalz durch das Vermischen der Auflösung des salpetersauren Oxyduls oder Chlorürs mit der des salpetrichtsauren Kalis leicht erhalten. Sind die Auflösungen concentrirt, so fällt sogleich das gebildete Doppelsalz als ein, wenig gelbgefärbtes, weißes krystallinisches Pulver nieder; bei verdünnten Auflösungen hingegen oder aus der Mutterlauge des gefällten erhält man es erst beim Verdunsten in schönen gelben Krystallen, was auch der Fall ist, wenn das beim Vermischen der concentrirten Auflösungen gefällte in Wasser gelöst und unter Mitwirkung von gelinder Wärme verdampft wird.

Es krystallisiert in drei Formen

- a) in Prismen von  $61\frac{1}{2}^{\circ}$  mit mehreren schießen Flächen und augitartigen Zuspitzungen, und
- b) in rhombischen Tafeln des triklinischen Systems mit mehreren Randflächen.
- c) Die bei einem Versuch neben dem gelben erhaltenen schönen *rothen* Krystalle sind sechsseitige Prismen von nicht  $60^{\circ}$  — vermutlich aus dem isoklinischen, rhombischen System — mit mehreren Endflächen. Die Krystalle *b* und *c* sind luftbeständig die *a* verwittern an der Luft und werden undurchsichtig.

Es ist ziemlich leicht in Wasser löslich, und wird beim Erhitzen eben so wie das Silbersalz zersetzt, d. h. das Palladium wird reducirt, salpetrichte Säure entwickelt und das salpetrichtsaure Kali bleibt unverändert.

11) Salpetrichtsaures Bleioxydkali.

Darstellung wie die vorigen durch Vermischen einer Bleisalzlösung mit salpetrichtsaurem Kali und Verdampfen. Es krystallisiert in sechsseitigen Prismen, dem monoklinischen System angehörig, mit dreierlei Flächen und schieß aufge-

setzten Endflächen. Es hat eine schöne orangegelbe Farbe, und ist leicht im Wasser auflöslich.

12) Salpetrichsaures Nickeloxydkali.

Dieses bildet sehr schöne kleine Octaëder von bräunlichrother Farbe, ist im Wasser ziemlich leicht und mit grüner Farbe auflöslich, aus welcher Auflösung es sich wieder mit derselben rothbraunen Farbe und Krystallisation darstellt. Bei Mitwirkung selbst gelinder Wärme hingegen scheint es zersetzt zu werden, wenigstens kann es dann nicht mehr in diesen gefärbten Krystallen erhalten werden. Ueberhaupt hängt die Darstellung desselben von eigenen Umständen ab, die ich noch nicht habe ausmitteln können. Sie wird im Allgemeinen eben so wie die vorhergehenden durch das Vermischen einer Nickelsalzlösung mit salpetrichsaurem Kali und Selbstverdunsten bewirkt, aber viele unter gleichen Umständen gemachte Versuche lieferten es nicht, es mochte das Nickelsalz oder das salpetrichsaure Kali im Ueberschuss angewandt worden seyn, und wenn es in einzelnen Fällen sich darstellte, so war es immer nur in sehr geringer Menge. Die Zersetzung beim Erhitzen findet in derselben Art wie bei den vorhergegangenen Salzen statt.

13) Salpetrichsaures Kobaltoxydkali.

Dieses wird von allen am leichtesten und schnellsten dargestellt, indem es sich unmittelbar beim Vermischen einer Kobaltlösung mit salpetrichsaurem Kali abscheidet.

Es bildet ein gelbes unkristallinisches Pulver, ist im Wasser ganz unlöslich, erleidet beim Erhitzen dieselbe Zersetzung wie die vorigen, nur mit dem Unterschied, dass der Rückstand neben salpetrichsaurem Kali das *Superoxyd* von Kobalt enthält.

Das salpetrichsaure Kali ist daher nicht nur ein sicheres und empfindliches Reagens für Kobalt, indem es in einer Auflösung von  $\frac{1}{1000}$  Kobalt sofort und in einer von  $\frac{1}{500}$  nach wenigen Stunden diesen gelben Niederschlag

bewirkt, sondern es eignet sich auch, wie eingangs erwähnt worden ist, zur Scheidung des Kobalts von Nickel, und wohl von allen anderen Metallen, mit denen es in einer Auflösung enthalten ist, da diese Metalle mit der salpetrichen Säure entweder keine oder eine leichtlösliche Verbindung bilden. Dazu kommt noch, dass dieses Kobaltsalz, auch von Säuren und Ammoniak bei mittlerer Temperatur kaum angegriffen, aufgelöst wird, wodurch, wenn, um die letzten Spuren Kobalt abzuscheiden, das Filtrat von dem Niederschlag zur Trockne verdampft worden ist, die in dem Rückstand enthaltenen fremden Metalloxyde, Nickeloxyd etc. leicht davon getrennt werden können. Jedenfalls verdient es wohl einer näheren Prüfung, ob dieses Verfahren, um Kobalt von Nickel zu trennen, nicht den bisherigen sehr complicirten und weitläufigen an die Seite gesetzt, oder gar vorgezogen zu werden verdiene.

Breslau, 18. Febr. 1848.

## XII. Beiträge zur Kenntniss des Kreatins und Kreatinin; von W. Heintz.

In meinem Aufsatze »über das Kreatin im Harn«<sup>1)</sup> habe ich nachgewiesen, dass aus dem krystallinischen Absatz, welcher erhalten wird, wenn Chlorzink zu einem alkoholischen Auszuge von eingedicktem Harn gesetzt wird, wenn derselbe nach Abscheidung des zugleich gefällten phosphorsauren Zinkoxyds mit Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt wird, Kreatin krystallisiert erhalten werden kann, während in der Mutterlauge neben Salmiak ein Stoff zurückbleibt, welcher mit Chlorzink einen reichlichen Niederschlag erzeugt. Die Zusammensetzung dieser Chlorzinkverbindung lässt sich nach meinen Analysen durch die Formel  $C^8 H^7 N^3 O^2 + ClZn$  darstellen, während das reine bei  $100^{\circ}$

1) Diese Annalen, Bd. 70, S. 466.

C. getrocknete Kreatin nach Liebig's und meinen Untersuchungen der Formel  $C^8H^9N^3O^4$  entsprechend zusammengesetzt ist.

Da sich nun, wie ich in dem erwähnten Aufsatze gezeigt habe, wenn Chlorzink zu einer kochenden Lösung von Kreatin gesetzt wird, aus der Lösung die Chlorzinkverbindung abscheidet, so schloß ich daraus, daß diese eben Kreatin enthalte, und daß also die Formel des hypothetischen wasserfreien Kreatins  $C^8H^7N^3O^2$  sey.

Dieser Schluß ist jedoch nicht richtig. Liebig<sup>1)</sup> hat nämlich zu den von mir gefundenen Thatsachen einige neue hinzugefügt, welche meiner Angabe von der Zusammensetzung der Chlorzinkverbindung widersprechen. Er hat nachgewiesen, daß wenn die aus dem Harn unmittelbar erhaltenen Chlorzinkverbindung mit Bleioxydhydrat kochend zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit abgedampft wird, der Rückstand aus zwei Körpern besteht, dem Kreatin und dem Kreatinin, von denen letzteres sich vom ersten in der Zusammensetzung dadurch unterscheidet, daß es zwei Atome Wasser weniger enthält.

Die Eigenschaften dieser beiden Körper sind so abweichend, daß sie nicht mit einander verwechselt werden können. Das Kreatinin ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als das Kreatin; jenes reagirt in seiner concentrirten Lösung alkalisch, dieses neutral, jenes bildet mit Säuren vollkommen charakterisirte Salze, dieses wird durch Einwirkung von kochenden Säuren in Kreatinin verwandelt; jenes giebt in seiner kalten wässrigen Lösung mit Chlorzink versetzt sogleich einen reichlichen Niederschlag, indem sich die Chlorzinkverbindung abscheidet, während dieses sich wohl, wenn es mit Chlorzink gekocht wird, damit verbindet, dagegen, wenn die Lösung desselben damit nicht erhitzt, sondern der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, sich als reines Kreatin wieder abscheidet.

Alle diese Angaben von Liebig habe ich zu bestäti-

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 40, S. 288; und Annal. der Chemie und Pharmacie, Bd. 62, S. 303.

gen Gelegenheit gehabt, und es ist daher der Schluss, dass in der Chlorzinkverbindung nicht Kreatin, sondern Kreatinin enthalten ist, als unzweifelhaft zu betrachten. Es handelt sich daher jetzt nur darum, zu entscheiden, woher das Kreatin stammt, welches man aus der unmittelbar aus dem Harn erhaltenen Chlorzinkverbindung darzustellen vermag.

Liebig giebt dafür folgende Erklärung. Er nimmt an, dass im Harn Kreatin und Kreatinin enthalten sey, und dass sich also aus dem eingedickten Harn nach Zusatz von Chlorzink die Verbindung dieses Körpers mit Kreatinin einerseits und andererseits Kreatinkristalle absondern. Nach ihm ist also der krystallinische Niederschlag, welchen Chlorzink im eingedickten Harn hervorbringt, eine Mengung von Kreatininchlorzink und Kreatin, und das aus demselben abscheidbare Kreatin ist eben als solches schon darin enthalten gewesen.

Aus dem Verfolg dieser Arbeit geht jedoch unzweifelhaft hervor, dass diese Ansicht von Liebig unrichtig ist.

Schon ehe sein »Kreatin und Kreatinin, Bestandtheile des Harns des Menschen«<sup>1)</sup>, betitelter Aufsatz erschienen war, hatte ich einen Versuch angestellt, dessen Resultat jener seiner Ansicht offenbar direct widersprach. Dieser Versuch war folgender:

Etwa 50 Pfund Harn wurden zum Extract eingedampft und der Rückstand mit Alkohol vermischt. So blieb er einige Tage stehen. Darauf wurde filtrirt, und zu dem Filtrat eine alkoholische Lösung von Chlorzink gesetzt. Der mit Alkohol gut ausgewaschene Niederschlag wurde mit kochendem Wasser ausgezogen, und die filtrirte Lösung zur Abscheidung des Zinks mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt. Die filtrirte und eingedampfte Flüssigkeit setzte Krystalle von Kreatin ab, welche sich noch vermehrten, wenn Alkohol hinzugefügt wurde. Die alkoholische Mutterlauge wurde von Neuem mit Chlorzinklösung gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag mit Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt. Durch Abdampfen der filtrirten Flüs-

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 40, S. 288.

sigkeit erhielt ich wieder Krystalle von Kreatin, und eine Mutterlauge, aus welcher durch Zusatz von Chlorzink ein Niederschlag erhalten wurde, der auf dieselbe Weise noch einmal behandelt von Neuem in Kreatin, und eine durch Chlorzink fällbare Mutterlauge geschieden werden konnte. Auf diese Weise gelang es mir, bei fünfmaliger Wiederholung dieser Operation, stets wieder Kreatin krystallisiert abzuscheiden, so dass im Ganzen etwa 4,5 Grm. Kreatin gewonnen wurden, während nur noch etwa 0,25 Grm. der Chlorzinkverbindung aus der letzten Mutterlauge sich absondern ließen.

Dieser Versuch ergab bei mehrfacher Wiederholung stets dasselbe Resultat. Die dabei befolgte Methode ist zugleich die vortheilhafteste und einfachste zur Darstellung der grössten Mengen Kreatin aus dem Harn. Zur Gewinnung des Kreatinins ist dagegen nur die von Liebig angegebene Methode zur Zersetzung des Chlorzinkniederschlags anwendbar.

Es geht hieraus deutlich hervor, dass, da man gezwungen ist, in der Chlorzinkverbindung nicht Kreatin, sondern Kreatinin anzunehmen, die Ansicht von Liebig, wonach das aus dem Chlorzinkniederschlage erhaltene Kreatin schon in demselben als solches präexistirt haben soll, unrichtig ist. Denn da bei diesen Versuchen das mit Alkohol versetzte Harnextract lange Zeit sich selbst überlassen geblieben war, so hatte das Kreatin Zeit, sich mit den dadurch abgeschiedenen Salzen zugleich abzusondern. Aus der nun filtrirten Lösung konnten sich also höchstens Spuren von Kreatin mit dem gefällten Kreatininchlorzink gemischt absetzen. Es gelang mir aber, aus dem Niederschlage 4,5 Grm. Kreatin zu erhalten, während die letzte Mutterlauge nur noch etwa 0,25 Grm. Kreatininchlorzink lieferte.

Der hieraus nothwendig zu ziehende Schluss ist, dass nicht allein, wie Liebig nachgewiesen hat, aus Kreatin Kreatinin dargestellt werden kann, sondern dass es auch möglich ist, *das Kreatinin wieder in Kreatin zurückzuführen*.

Um dies noch anderweit zu beweisen, ferner, um wo möglich die Umstände zu ermitteln, unter welchen diese

Umwandlung des Kreatinins in Kreatin gelingt, habe ich Versuche angestellt, welche ich in dem Folgenden beschreiben will.

Eine neu dargestellte, durch Umkristallisiren gereinigte Portion des Chlorzinkniederschlags wurde durch Kochen mit Bleioxydhydrat zersetzt, der Niederschlag, nachdem er vollständig ausgewaschen war, in Salpetersäure gelöst, und das Blei mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff abgeschieden. Das Filtrat wurde zuerst ammoniakalisch, und darauf mit Essigsäure wieder sauer gemacht. Aus dieser Lösung wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff als Schwefelzink vollständig gefällt. Der in Salzsäure gelöste Niederschlag ward mit kohlensaurem Natron als kohlensaures Zinkoxyd abgeschieden, welches nach dem Glühen 1,914 Grm. reines Zinkoxyd hinterliess.

Die Flüssigkeit, welche Kreatin und Kreatinin enthalten musste, wurde abgedampft, und aus der concentrirten Lösung durch Alkohol das Kreatin möglichst vollständig abgeschieden. Die Lösung, welche neben der ganzen Menge des Kreatinins noch etwas Kreatin enthielt, wurde abgedampft, bei  $100^{\circ}$  bis  $110^{\circ}$  C. getrocknet und gewogen. Der Rückstand betrug 4,134 Grm.

Wenn man annimmt, die gefundenen 1,914 Grm. Zinkoxyd seyen als Chlorzink mit Kreatinin verbunden gewesen, und von diesem sey nichts in Kreatin umgewandelt worden, so hätte dieser Rückstand wegen des beigemengten Kreatins mehr als 5,34 Grm. wiegen müssen.

Leider habe ich versäumt, auch die Menge des zugleich erhaltenen reinen Kreatins genau zu bestimmen. Erst nachdem es einmal umkristallisiert worden war, also nachdem schon bedeutender Verlust stattgefunden hatte, wog ich es, und fand noch sein Gewicht gleich 1,1 Grm. Die Summe des so gefundenen Kreatins und Kreatinins ist wegen des erwähnten Verlustes geringer, als der Quantität Zinkoxyd, welche ich aus dem Chlorzinkniederschlage erhalten habe, entsprechen würde. Neben den eben erwähnten 1,1 Grm. Kreatin gelang es mir übrigens durch bloßes Krystallisiren

aus der wässrigen Lösung aus den bei diesem Versuche gewonnenen 4,134 Grm. Kreatinin noch etwa 0,4 Grm. Kreatin abzuscheiden.

Auch die Resultate dieses Versuches sind nicht anders zu erklären, als durch die Umwandlung eines Theils der organischen Substanz in dem Chlorzinkniederschlage in Kreatin.

Das auf die so eben angeführte Weise erhaltene Kreatinin benutzte ich noch zu einem anderen Versuche. Ich trocknete es vollkommen und kochte es mit so viel Alkohol, dass sich darin alles auflöste. Beim Erkalten setzte sich eine große Menge Kreatinin natürlich gemengt mit einer geringen Menge Kreatin ab. So blieb die Flüssigkeit drei Wochen stehen, um die Abscheidung des Kreatinins möglichst vollständig zu bewirken. Es hatten sich so ungefähr 1,9 Grm. der organischen Substanz ausgesondert.

Die rückständige Mutterlauge, welche also noch etwa 1,8 Grm. der organischen Substanz enthalten musste, wurde durch Eindampfen vom Alkohol befreit, mit vielem Wasser verdünnt und mit etwas Chlorzinklösung versetzt. Es schied sich sehr bald die Chlorzinkverbindung aus. Sie wurde durch Erwärmen wieder aufgelöst, und die Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat gekocht.

Nach erfolgter Zersetzung wurde filtrirt, und die Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Ich erhielt so deutliche Krystalle von Kreatin, deren Gewicht 0,28 Grm. betrug.

Die davon befreite Mutterlauge wurde nochmals mit Chlorzinklösung versetzt und von Neuem mit Bleioxydhydrat gekocht. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzten sich nach dem Abdampfen wieder Krystalle von Kreatin ab, welche 0,20 Grm. wogen.

Um mich zu überzeugen, dass diese Krystalle wirklich Kreatin waren, krystallisierte ich sie sorgfältig um, wodurch ich sie von allem Kreatinin befreite, und versetzte nun eine concentrirte kalte Lösung derselben mit Chlorzink einerseits und mit Quecksilberchlorid andererseits. In beiden Lösungen entstand kein Niederschlag, und erstere setzte beim freiwill-

lichen Verdunsten Krystalle ab, welche frei von Chlor und Zink, also unverändertes Kreatin waren. Endlich überzeugte ich mich, daß sie bei einer Temperatur von 100° bis 110° C. zerfallen, und dabei so viel an Gewicht verlieren, wie Kreatinkrystalle.

0,1947 Grm. derselben verloren 40,02 Grm. an Gewicht. Dies entspricht einem Gehalt an Krystallwasser von 12,33 Proc. Die Rechnung verlangt 12,08 Proc.

Außerdem fand ich, daß diese Krystalle zum monoklinoëdrischen Systeme gehören, und daß der ebene Winkel der Basis derselben, unter welchem die durch die Flächen  $\alpha P$  und  $\alpha P \alpha$  gebildeten Kanten geneigt sind, 112° 15' beträgt. In einem früheren Aufsatze <sup>1)</sup>) habe ich gezeigt, daß durch Messung dieses Winkels die Kreatinkrystalle sich leicht von denen des Kreatinins unterscheiden lassen.

Man könnte mir vorwerfen, daß ich in allen bisher beschriebenen Versuchen mit Kreatinin gearbeitet habe, welches noch Kreatin enthielt. Um diesen Vorwurf zu entkräften, habe ich noch andere Versuche gemacht.

Nach Liebig's Angabe wird, wenn eine Lösung von Kreatin in concentrirter Salzsäure im Wasserbade bis zur Trockne abgedampft wird, reines salzaures Kreatinin erhalten, und ich habe dies durch den folgenden Versuch bestätigt.

0,201 Grm. bei 110° C. getrockneten Kreatins wurden mit concentrirter Salzsäure bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Es blieben 0,2293 Grm. zurück. Die Rechnung verlangt 0,2293 Grm.

Eine grösere Menge so dargestellten salzauren Kreatinins wurde in zwei Theile getheilt, der eine in möglichst wenig Alkohol, der andere in möglichst wenig Wasser gelöst, und beide Flüssigkeiten mit Ammoniak versetzt, bis sie eine schwach alkalische Reaction annahmen. Aus ersterer Flüssigkeit setzten sich Krystalle ab, welche jedoch nach nochmaligem Umkristallisiren nicht die sehr charakteristische Form des Kreatins annahmen, auch beim Erwärmen

1) Diese Annalen, Bd. 73, S. 595.

nicht zerfielen. Sie bestanden aus Kreatinin. Aus der wässrigen Lösung sonderten sich dagegen selbst nach längerer Zeit keine Krystalle ab.

Alle diese Flüssigkeiten, die also kein Kreatin enthielten, wurden mit Alkohol und Chlorzink vermischt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, und, nachdem er mit Alkohol ausgewaschen war, mit Bleioxyhydrat gekocht. Die abfiltrirte und eingedampfte Flüssigkeit setzte nach dem Erkalten eine reichliche Quantität von Krystallen ab, welche, bis 110° C. erhitzt, zu einem weissen Mehl zerfielen, und auch im Uebrigen alle Eigenschaften des Kreatins besaßen. Namentlich fand ich, dass sie zum monoklinodrischen System gehörten, und dass der Winkel, welchen die von dem Prisma  $\infty P$  und der Basis gebildeten Kanten mit der Orthodiagonale bildeten 112° bis 112° 30' betrug.

Eben so gelang es mir, aus chemisch reinem Kreatinin-chlorzink, welches nach der Analyse 19,22 Proc. Chlor und 17,96 Proc. Zink enthielt, eine nicht unbedeutende Menge Krystalle darzustellen, welche sämmtliche charakteristischen Eigenschaften des Kreatins besaßen.

Nach dem bisher Angeführten ist es gewiss, dass aus der Chlorzinkverbindung des Kreatinins, wenn daraus die organische Substanz abgeschieden wird, nicht reines Kreatinin erhalten wird, sondern dass ein Theil derselben unter Aufnahme von vier Atomen Wasser sich in Kreatin umwandelt.

Es schien mir von Interesse, nachzuweisen, dass auch aus salzaurem Kreatinin wieder Kreatin erzeugt werden könne, ohne dass man erst nöthig hätte, es in die Chlorzinkverbindung umzuwandeln. Dass dies bei Anwendung concentrirter wässriger oder alkoholischer Lösungen nicht gelingt, habe ich weiter oben erwähnt. Allein aus einer sehr verdünnten Lösung von salzaurem Kreatinin, zu der bis zur schwach alkalischen Reaction in der Kälte Ammoniak gefügt worden war, gelang es mir nach dem Abdampfen Krystalle abzusondern, welche die Krystallform des Kreatins besaßen. Durch Messung unter dem Mikroskope

ergab sich die Gröſſe des oft erwähnten Winkels im Mittel zu  $112^{\circ} 25'$ . Die Menge dieser Krystalle war indessen so gering, daß es mir nicht möglich war, die Identität derselben mit dem Kreatin auch auf andere Weise darzuthun. Deshalb stellte ich nochmals eine größere Quantität salzauren Kreatinin dar, löste es in vielem kochenden Wasser und übersättigte die heiſe Lösung mit Ammoniak. Nach dem Abdampfen erhielt ich schöne große Krystalle von Kreatinin, aber nur wenige, sehr kleine Krystallchen, welche Kreatin seyn muſſten, weil der Winkel, welchen die Orthodiagonale mit den durch die Flächen  $\alpha P$  und  $\omega P$  gebildeten Kanten bildete nach meinen mittelst des Mikroskops ausgeführten Messungen  $112^{\circ}$  bis  $113^{\circ}$  betrug.

Es gelingt daher weniger leicht, aus dem Kreatinin Kreatin zu erzeugen, wenn zu dem Versuche salzaures Kreatinin statt der Chlorzinkverbindung angewendet wird.

Im Uebrigen habe ich die Umstände, welche namentlich zu dieser Umwandlung beitragen, und die man daher in Anwendung bringen muß, um möglichst viel Kreatin aus der Chlorzinkverbindung zu erhalten, nicht auszumitteln vermocht. Nur glaube ich bemerkt zu haben, daß um so mehr dieses Körpers gebildet wird, je mehr die Lösung desselben verdünnt worden ist.

Da nach diesen Versuchen Kreatin sich erzeugt, wenn der organische Stoff, welcher in der Chlorzinkverbindung enthalten ist, daraus abgeschieden wird, so kann die Frage entstehen, ob das Kreatin im Harn präexistire, oder, ob das daraus gewonnene, aus dem darin vorhandenen Kreatinin erst durch den Versuch selbst erzeugt worden sei. Denn die Gegenwart desselben im Harn habe ich und später auch Liebig nur deshalb erschlossen, weil er aus der Chlorzinkverbindung erhalten werden kann, wenn der darin enthaltene organische Stoff vom Chlor und Zink befreit wird.

Alle bis jetzt bekannten Thatsächen lassen sich jedoch auch so erklären, daß die durch Chlorzink aus dem Harn abgeschiedene Substanz kein Kreatin enthalte, sondern nur

Kreatininchlorzink, aus welchem aber bei seiner Zersetzung mittelst Schwefelammonium oder Bleioxydhydrat neben Kreatinin auch Kreatin erhalten werden könne.

Deshalb habe ich einige Versuche gemacht, um wo möglich auf andere Weise die Gegenwart des Kreatins im Harn nachzuweisen.

Zu dem Ende wurde eine bedeutende Quantität Harn zur dicken Syrupsconsistenz abgedampft und mit starkem Alkohol gemischt längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Es bildete sich dadurch ein bedeutender Absatz, der mit Alkohol ausgewaschen wurde. Darauf wurde er in Wasser gelöst, und nachdem das darin enthaltene phosphorsaure Natron zum größten Theil herauskrystallisiert war, die rückständige Mutterlauge allmälig abgedunstet.

Die nach jedesmaligem Erkalten erhaltenen Krystalle untersuchte ich unter dem Mikroskope, aber ich konnte selbst unter denen, welche in den letzten Tropfen der Mutterlauge sich absetzten, keinen bemerken, der für Kreatin hätte gehalten werden können. Es war also, obgleich das Kreatin in Alkohol sehr schwer löslich ist, nichts davon durch Alkohol aus dem Harnextract gefällt worden.

Die alkoholische Lösung des Harnextracts wurde mit Chlorzinklösung versetzt, und längere Zeit in der Kälte sich selbst überlassen. Die abgeschiedene Chlorzinkverbindung wurde mit Alkohol gewaschen, darauf in Wasser gelöst und umkrystallisiert. Zuerst schoß reines, nur noch etwas gefärbtes Kreatininchlorzink an, in der letzten Mutterlauge dagegen fanden sich einige wenige Krystalle vor, welche nach ihrer Form nach für Kreatin erkennen zu müssen glaubte. In der That fand sich, dass der ebene Winkel der Basis dieser zu monoklinödrischen System gehörenden Krystalle, welcher durch die Flächen  $\alpha P$  und  $\alpha P\alpha$  gebildet wird, wie beim Kreatin im Mittel mehrerer Messungen gleich  $112^\circ 20'$  war.

Hieraus glaubte ich zuerst den Schluss ziehen zu dürfen, dass, ungeachtet die bis dahin gefundenen Thatsachen es zweifelhaft gemacht hatten, dennoch neben Kreatinin auch

Kreatin im Harn enthalten sey. Dieser Schluss ist jedoch nicht richtig. Es fand sich nämlich, dass, obgleich der Chlorzinkniederschlag sehr sorgfältig ausgewaschen worden war, in der letzten Mutterlauge neben den wenigen Kreatinkristallen noch etwas Harnstoff enthalten war, welcher durch Salpetersäure nachgewiesen werden konnte. Es kann daher jenes Kreatin möglicherweise seinen Ursprung lediglich der Zersetzung einer geringen Menge Kreatinichlorzink mittelst des Ammoniaks zu verdanken gehabt haben, welches sich beim Abdampfen der Flüssigkeit aus dem Harnstoff erzeugt haben müsste.

Dafür spricht auch, dass nicht einzusehen ist, weshalb das im Chlorzinkniederschlage gefundene Kreatin nicht schon mit den durch Alkohol gefällten Salzen niedergefallen seyn sollte. Man darf wohl schwerlich annehmen, dass aus der alkoholischen Lösung das Kreatin leichter mit dem Kreatinichlorzink gemengt niederfalle, als mit den erwähnten in Alkohol unlöslichen Salzen.

Ein zweiter, etwas anders ausgeführter Versuch bestätigt jedoch die eben ausgesprochene Ansicht von der Entstehungsweise des in dem Chlorzinkniederschlage gefundenen Kreatins.

Etwa 35 Pfund Harn wurden mit etwas Kalkmilch neutralisiert und mittelst Chlorcalcium von der darin enthaltenen Phosphorsäure befreit. Darauf wurde derselbe bei ginder Wärme abgedampft und in der Kälte zur Krystallisation hingestellt. Die von den Krystallen abgepreßte Mutterlauge wurde noch weiter abgedampft und bei einer Temperatur von mehreren Graden unter Null acht Tage lang stehen gelassen. Die dabei sich abscheidenden Krystalle wurden von Neuem abgepreßt, und die Mutterlauge nochmals vorsichtig abgedampft, wieder mehrere Tage der Kälte ausgesetzt, jedoch ohne dass es gelungen wäre, aus der ganz dicken Masse noch bedeutende Mengen von Krystallen abzusondern.

Die so erhaltenen Krystalle bestanden theils aus Kochsalz in Würfeln oder Octaëderform, theils aus der Verbin-

dung von Kochsalz mit Krystallwasser, welche nach Fuchs sich bei strenger Kälte aus einer concentrirten Kochsalzlösung absetzt. Dagegen konnte bei allmäligem sorgfältigen Umkristallisiren derselben auch selbst in den letzten Tropfen der Mutterlauge keine Spur von Kreatinkristallen mittelst des Mikroskops entdeckt werden.

Selbst nachdem ich durch Behandeln der trocknen Krystalle mit starkem Alkohol alles darin leicht lösliche entfernt hatte, gelang es mir nicht, in dem fast nur aus Kochsalz bestehenden Rückstande auch nur Spuren davon aufzufinden.

Die letzte Mutterlauge des abgedampften Harns, aus der sich nicht mehr Krystalle abscheiden ließen, verdünnte ich darauf mit dem zweifachen Volumen Wasser, und versetzte sie mit einer hinreichenden Menge Chlorzinklösung. Den dadurch erhaltenen Niederschlag presste ich nach einigen Tagen von der Flüssigkeit ab, und wusch ihn mit Wasser aus.

Bei diesem Versuche konnte der Chlorzinkniederschlag unmöglich ursprünglich im Harn vorhanden gewesenes Kreatin enthalten. Denn vor Zusatz des Chlorzinks war die Flüssigkeit, aus der sich keine Krystalle mehr absondern ließen, stark verdünnt worden. Es konnten sich daher aus der verdünnteren Lösung nicht Krystalle eines schon ursprünglich im Harn enthaltenen Stoffes aussondern, welche aus der concentrirteren Lösung sich nicht hatten absetzen wollen.

Dennoch wurden in der letzten Mutterlauge des durch sorgfältiges Pressen zwischen Fließpapier gereinigten Chlorzinkniederschlags Krystalle erhalten, welche offenbar Kreatin waren, da nicht allein im Allgemeinen ihre Gestalt damit übereinkam, sondern auch die daran messbaren Winkel denen des Kreatins gleich gefunden wurden.

Es ist klar, daß diese wenigen Krystalle einer theilweisen Zersetzung des Kreatinchlorzinks mittelst des aus dem vorhandenen Harnstoff beim Abdampfen gebildeten Ammoniaks ihren Ursprung zu verdanken haben, und nicht schon im Harn gelöst enthalten waren.

Aus diesen Versuchen geht daher hervor, daß die Ge-

genwart des Kreatins im Harn nicht angenommen werden darf, da bis jetzt kein Versuch dafür spricht. Dagegen gebe ich gern zu, dass meine Versuche die Abwesenheit auch der kleinsten Mengen desselben im Harn nicht beweisen können. Die Indifferenz dieses Körpers gegen Reagentien wird aber wohl die Entscheidung hierüber für immer verhindern.

Während Liebig neben Kreatinin Kreatin als Bestandtheil des frischen Harns annimmt, enthält nach ihm der gesaulte Harn nur Kreatinin, und kein Kreatin. Dies schliesst er daraus, dass es ihm nicht gelungen ist, aus dem Chlorzinkniederschlage, welchen er aus gesaultem Harn dargestellt hatte, Kreatin neben Kreatinin zu gewinnen. Da der Chlorzinkniederschlag aus Harn, nach meinen Versuchen, kein Kreatin enthält, andererseits aber aus Kreatininchlorzink Kreatin dargestellt werden kann, so ist wohl der Umstand, dass Liebig in diesem einen Falle kein Kreatin hat erhalten können, einer Zufälligkeit zuzuschreiben, welche die Bildung des Kreatins aus dem Kreatininchlorzink verhindert hat. Keineswegs aber kann *daraus* der Schluss gezogen werden, dass im gesaulten Harn kein Kreatin enthalten sey. Da jedoch im frischen Harn es nicht nachgewiesen werden kann, so ist seine Anwesenheit im gesaulten gewiss nichts weniger als wahrscheinlich.

Nachdem nachgewiesen ist, dass nicht nur das Kreatin durch Einwirkung der Säuren in Kreatinin übergeführt, sondern auch umgekehrt aus diesem jenes hergestellt werden kann, liegt es nahe, diese beiden Körper in ihrem chemischen Verhalten und ihrem Verhältnis zu einander mit dem Alkohol und Aether zu vergleichen.

Durch Einwirkung von Säuren und einigen anderen Körpern, namentlich Chlorzink, verliert der Alkohol in der Kochhitze Wasser, und wandelt sich in Aether um, der sich entweder als solcher verflüchtigt, oder sich im Entstehungsmoment mit der angewendeten Säure verbindet. Der Alkohol ist durch Einwirkung dieser Stoffe in eine, wenn auch sehr schwache, Base verwandelt worden.

Auf ähnliche Weise erzeugt sich aus dem Kreatin unter

Abscheidung von Wasser eine Basis, das Kreatinin, wenn es mit Säure oder Chlorzink erhitzt wird. Da dieses aber eine stärkere Basis als der Aether und nicht flüchtig ist, so geschieht diese Umwandlung stets unter Bildung von Verbindungen desselben mit den angewendeten Säuren und mit Chlorzink.

Werden die Verbindungen des Aethers mit Säuren durch Basen bei Gegenwart von Wasser zersetzt, so verbindet sich der freigewordene Aether wieder mit diesem zu Alkohol.

Eben so wandelt sich wenigstens ein Theil des Kreatinins, indem es sich aus seinen Verbindungen, namentlich aus der mit Chlorzink, abscheidet, unter Aufnahme von Wasser in das indifferenten Kreatin um.

Wie der Alkohol als das indifferenten Hydrat des Aethers betrachtet werden kann, so das Kreatin als das indifferenten Hydrat des Kreatinins.

Der Umstand, dass ein Theil des Kreatinins, wenn es aus seinen Verbindungen ausgeschieden wird, in Kreatin übergeht, ist mir bei einer Reihe anderer Versuche sehr hinderlich gewesen, und er ist es, der die Versuche darüber, ob das Kreatin und Kreatinin Producte der bei der Muskelcontraction thätigen chemischen Actionen seyen, für jetzt unmöglich macht.

Zu diesen Untersuchungen bedarf man zunächst einer genauen Methode, diese Körper quantitativ zu bestimmen. Eine solche für das Kreatin aufzufinden, ist nicht zu hoffen, da es, so lange es noch unverändert ist, durchaus keine chemischen Veränderungen eingeht, und andererseits durch Wasser, Alkohol und Aether oder andere Lösungsmittel, die es nicht verändern, von einer Reihe von Stoffen nicht gesondert werden kann, welche stets in den Muskeln enthalten sind.

Es würde jedoch genügen, wenn man nachweisen könnte, dass das Kreatinin ein bei der Contraction der Muskeln

gebildetes Zersetzungsp product der Muskelsubstanz sey. Es würde daraus unmittelbar zu schließen seyn, dass auch das Kreatin gleichen Ursprungs sey.

Da nämlich diese beiden Körper so leicht in einander übergeführt werden können, und in ihrer Zusammensetzung sich so nahe stehen, so darf man wohl annehmen, dass beide, wenn sie in demselben Organe aufgefunden werden, Producte der Zersetzung ein und desselben Stoffes sind, und dass, wenn erwiesen würde, dass der eine derselben bei der Muskelcontraction gebildet würde, auch der andere sich dabei erzeugen müsse.

Demnach könnte man glauben, der vorliegende Zweck müfste erreicht werden können, wenn eine Methode gefunden werden könnte, das Kreatinin allein genau quantitativ zu bestimmen. Würde dann mittelst derselben nachgewiesen, dass dieses bei der Muskelcontraction gebildet würde, so könnte man mit Sicherheit daraus schließen, dass das Kreatin in den Muskeln denselben Ursprung habe.

Allein da diese beiden Körper so leicht in einander übergeführt werden können, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass auch bei den die Muskelthätigkeit begleitenden chemischen Veränderungen eine dieser Umänderungen stattfinden möchte. Eine durch die Muskelcontraction veranlaßte Vermehrung des Kreatinins in den Muskeln könnte daher auch allein in einer Umwandlung des darin enthaltenen Kreatins in Kreatinin ihren Grund haben.

Hiernach blieb mir nichts anderes übrig, als zu versuchen, ob es mir gelingen würde, das Kreatin in Kreatinin überzuführen und als solches zu bestimmen. Man würde dann, um die wichtige Frage nach dem Ursprunge dieser Körper zu entscheiden, die Menge Kreatinin zu bestimmen haben, welche nach Umwandlung des Kreatins in Kreatinin, in zwei entsprechenden Muskeln desselben Thiers enthalten sind, von denen man den einen frisch, den anderen, nachdem er auf irgend eine Weise in heftige Contraction versetzt worden ist, zur Untersuchung genommen hat.

Die Methode der Untersuchung, welche ich zu dem Ende

einschlug, war auf die Unlöslichkeit des Kreatininchlorzinks in Alkohol gegründet, und sollte die Menge des Kreatinins aus der Quantität Chlorsilber berechnet werden, welche aus der Auflösung dieser Verbindung niedergeschlagen werden konnte.

Um die Genauigkeit derselben zu prüfen, verfuhr ich auf folgende Weise:

Eine gewogene Quantität bei  $110^{\circ}$  C. getrockneten reinen Kreatins wurde in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, und die Lösung bis  $150^{\circ}$  C. erhitzt, bei welcher Temperatur noch keine Zersetzung des dadurch gebildeten Kreatinins eintritt. Darauf ward die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und bis fast zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde in Alkohol gelöst, und diese Lösung mit Chlorzink versetzt. Nach einigen Tagen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, wieder in Wasser und etwas Salpetersäure gelöst, und die in dieser Lösung enthaltene Menge Chlor auf die bekannte Weise bestimmt.

Die der so gefundenen Menge Chlorsilber entsprechende Quantität Kreatin war jedoch bei sechs Versuchen stets viel geringer als die angewendete Menge desselben.

Der Kürze wegen will ich die Resultate dieser Versuche nicht mittheilen, da die Gründe, weshalb sie so ausfallen mussten, in dem Früheren enthalten sind. Eines Versuches nur will ich Erwähnung thun, aus welchem direct hervorgeht, dass die Ursache der nicht vollkommenen Genauigkeit derselben in der That in einer Rückbildung von etwas Kreatinin in Kreatin zu suchen ist.

0,3135 Grm. bei  $110^{\circ}$  C. getrockneten Kreatins wurde mit concentrirter Schwefelsäure bis  $150^{\circ}$  C. erhitzt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Barytwasser übersättigt. Der überschüssige Baryt wurde durch einen Strom von Koblensäure und nachheriges gelindes Kochen der Flüssigkeit gefällt. Nachdem der kohlensaure und schwefelsaure Baryt abgesondert waren, wurde die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Er löste sich größtentheils auf, aber

etwas davon blieb ungelöst. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgewaschen, in wenig Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieben einige kleine Krystallchen zurück, welche ich unter dem Mikroskope durch Messung des oben schon oft erwähnten Winkels als Kreatin erkannte.

Die alkoholische Lösung wurde mit einer neutralen Lösung von Chlorzink versetzt, und das in dem dadurch erzeugten Niederschlage enthaltene Chlor als Chlorsilber bestimmt.

Ich erhielt so 0,3325 Grm. Chlorsilber. Dies entspricht 0,3038 Grm. Kreatin. Hiernach mussten sich 0,0097 Grm. Kreatin bei Abscheidung des Kreatinins aus der Verbindung mit Schwefelsäure wieder gebildet haben, und der Verlust betrug also 3,09 Proc. des angewendeten Kreatins.

Da es mir nicht gelungen ist, diese Schwierigkeit zu umgehen, und eine genaue Methode der quantitativen Bestimmung der Summe des in den Muskeln enthaltenen Kreatins und Kreatinins aufzufinden, so habe ich es für jetzt aufgeben müssen, Versuche über die Ursache der Bildung dieser beiden Körper in den Muskeln anzustellen.

Die in der vorstehenden Arbeit enthaltenen Resultate lassen sich in Folgendem zusammenstellen:

1) Nicht allein lässt sich das Kreatin, wie Liebig gefunden hat, in Kreatinin umwandeln, sondern auch umgekehrt dieses in jenes.

2) Diese Umwandlung geschieht am besten, aber dennoch immer unvollständig, wenn man das Kreatinin an Chlorzink bindet, und die organische Substanz aus der Lösung der erhaltenen Verbindung auf irgend eine Weise wieder abscheidet. Wird das Kreatinin aus seinen Verbindungen mit Salzsäure oder Schwefelsäure abgeschieden, so entsteht zwar auch etwas Kreatin, aber nur in sehr geringer Menge.

3) Es scheint, als wenn sich um so mehr Kreatin aus der Chlorzinkverbindung erzeugt, je mehr die Lösung derselben verdünnt wird, ehe man die organische Substanz daraus frei macht.

4) Der aus dem Harn erhaltene Chlorzinkniederschlag

enthält ursprünglich kein Kreatin, es lässt sich jedoch daraus darstellen.

5) Die einfachste Methode aus dem Harn Kreatin in reichlichster Menge zu erhalten, ist die, dass man die verdünnte Lösung der aus denselben gefällten Chlorzinkverbindung mit Ammoniak und Schwefelammonium zersetzt, und aus der filtrirten Flüssigkeit durch Abdampfen und Zusatz von Alkohol das Kreatin abscheidet, dass man den aus der rückständigen Mutterlauge gefällten Chlorzinkniederschlag von Neuem auf dieselbe Weise mittelst Ammoniak und Schwefelammonium in Kreatin und eine alkoholische Mutterlauge scheidet, welche wieder eben so behandelt wird, bis es nicht mehr der Mühe werth ist, die Operation mit dem zuletzt gefällten Chlorzinkniederschlage zu erneuern. Zur Gewinnung des Kreatinins ist dagegen nur die von Liebig gegebene Vorschrift brauchbar.

6) Im normalen Harn darf das Kreatin nicht als präexistirend angenommen werden, da es bei den Versuchen, nach welchen man es darin hat nachzuweisen geglaubt, erst aus dem darin vorhandenen Kreatinin gebildet worden war, und da meine Versuche, es direct im Harn nachzuweisen, ein negatives Resultat ergeben haben.

7) Die Umwandlung des Kreatinins in Kreatin, wenn es aus seinen Verbindungen abgeschieden wird, macht die Methode der quantitativen Bestimmung desselben, welche auf die Unlöslichkeit seiner Chlorzinkverbindung gegründet ist, wenn es an eine Säure gebunden ist, so unsicher, dass bis jetzt der Beweis nicht geführt werden kann, dass die Muskelcontraction Ursache der Bildung dieser Körper sey.

**XII.** *Ueber die magnetische Circularpolarisation;  
con Hrn. Bertin.*

(*Compt. rend., T. XXVI, p. 216.*)

**W**enn ein polarisirter Lichtstrahl in Richtung der Pole eines sehr nahen Elektromagnets durch ein Glasprisma geht, so erleidet die Polarisationsebene dieses Strahls eine Ablenkung, deren Grösse, bei einem selben Glase und einem selben Apparat, nur abhängt von der Dicke des Glases und dessen Abstand von den Polen. Das Gesetz dieser Abhängigkeit ist es, das ich mir vorgenommen habe mit einem grossen Ruhmkorff'schen Apparat zu studiren.

Zunächst habe ich die Wirkung eines einzigen Pols untersucht und gefunden, dass *wenn der Abstand des Glases vom Pole in arithmetischer Progression wächst, die Drehung in geometrischer Progression abnimmt*. Diese Drehung  $y$  ist demnach mit dem Abstand  $x$  verknüpft durch die Formel:

$$y = Ar^x,$$

wo  $A$  die für  $x=0$  oder bei Berührung des Glases mit der elektromagnetischen Spule erzeugte Drehung und  $r$  eine constante Zahl bezeichnet, welche = 0,97 ist, wenn man das Millimeter zur Längeneinheit nimmt.

Nachdem ich mich überzeugt, dass die Wirkung auf irgend einen Querschnitt eines Körpers dieselbe ist wie die auf einen vereinzelten Querschnitt, konnte ich aus dem vorstehenden Gesetze folgern, dass die von einer Dicke  $a$  bewirkte Drehung gleich ist der Summe der Glieder einer geometrischen Progression oder

$$A = c \frac{1-r^a}{1-r},$$

woraus:

$$y = c \left( \frac{1-r^a}{1-r} \right) r^x,$$

wenn  $c$  die Drehung für eine Dicke von 1 Millimeter in Berührung mit der Spule bezeichnet.

Das Verhältnis zweier Drehungen  $y'$  und  $y$  für zwei verschiedene Dicken  $e'$  und  $e$  eines selben Glases ergibt sich hieraus zu:

$$\frac{y'}{y} = \frac{1 - r^e}{1 - r^{e'}}$$

und diese Formel stimmt mit der Erfahrung vollkommen.

Das Gesetz, nachdem sich die Wirkung eines einzigen Pols richtet, führt natürlich zur Kenntniß der gemeinschaftlichen Wirkung beider Pole. Denn wenn die beiden Spulen einen Abstand  $d$  haben, so erheilt das Glas, bei einem Abstand  $x$  von der ersten und folglich bei einem Abstand  $d - e - x$  von der zweiten, der Polarisationsebene des Lichts eine Ablenkung:

$$z = c \left( \frac{1 - r^e}{1 - r} \right) (r^x + r^{d-e-x})$$

Die Form dieses Ausdrucks zeigt sogleich, *dass wenn man drei aufeinanderfolgende Drehungen  $z$ ,  $z'$ ,  $z''$ , beobachtet bei den Abständen  $x$ ,  $x + \alpha$ ,  $x + 2\alpha$ , nimmt, das Verhältnis  $\frac{z + z''}{z'}$  constant und gleich  $r^\alpha + r^{-\alpha}$  ist*, und dies zeigt die Erfahrung in der That.

Dieselbe Formel liefert eine andere Reihe von Prüfungen, hervorgehend aus dem Vergleiche zweier Drehungen  $z'$  und  $z$ , die bei zwei Dicken  $e'$  und  $e$  eines selben Glases beobachtet wurden. Auch hier stimmten die berechneten Zahlen mit den Beobachtungen.

Ich habe mich überzeugt, dass bei verschiedenen Körpern das Verhältnis der Coëfficienten  $c$  nur abhängt von der Natur dieser Körper. Deshalb schlage ich vor, die Zahl  $c$  den Coëfficienten der magnetischen Polarisation zu nennen. Die Werthe dieses Coëfficienten sind für einige mit dem Faraday'schen Flintglase verglichenen Körper folgende:

Faraday's Flintglas	1,00	Schwefelkohlenstoff	0,74
Guinand's Flintglas	0,87	Zinkchlorid	0,55
Gemeines Flintglas	0,83	Wasser	0,25
Zinncchlorid	0,77	Alkohol von 36 Grad.	0,18.

**XIV. Ueber die Haidinger'schen Farbenbüschel;  
von Hrn. J. Jamin.**

(*Compt. rend., T. XXVI, p. 197.*)

**H**rn. Moigno hat mich aufgefordert, die von Hrn. Haidinger entdeckten Farbenbüschel experimentell zu untersuchen. Ich habe, nach seinem Rath, einige Beobachtungen, die ihm dieses Phänomen aufzuhellen schienen, ange stellt, und will nun der Academie die hauptsächlichsten der von mir erhaltenen Resultate vorlegen.

Wenn man ein polarisiertes Lichtbündel auf eine Säule geneigter Glasplatten fallen lässt, so findet sich das Verhältniss des gebrochenen Strahls verschieden nach dem Polarisationsazimut; es erreicht ein Minimum, wenn die Ebenen des Einfalls und der Polarisation parallel sind, und ein Maximum, wenn sie winkelrecht auf einander sind. Ueberdies sind die Intensitätsveränderungen Null, wenn der Einfall senkrecht ist, und sie treten desto mehr hervor, als der Einfall zunimmt bis zum Polarisationswinkel.

Alle diese Umstände verwirklichen sich auf einem einzigen Blick, wenn man aus concaven oder convexen Linsen, die nach einer selben Axe centriert sind, eine Säule bildet, und durch dieselbe parallel der Axe ein polarisiertes Lichtbündel gehen lässt. Jeder Querschnitt des Apparats wird die Einfallsebenen der Strahlen auf jeder Fläche ent halten, und folglich wird in dem mit der Polarisationsebene zusammenfallenden Querschnitt ein Minimum, und in dem darauf winkelrechten Querschnitt ein Maximum vom gebrochenen Licht vorhanden seyn. Der in Richtung der Axe gehende Strahl wird alle Flächen senkrecht treffen, und sich für jedliches Polarisationsazimut in gleicher Menge brechen.

Das gebrochene Bündel wird also in der Polarisations ebene zwei dunkle, mit ihren Scheiteln im Mittelpunkte zusammenstoßende und nach dem Umfange hin breiter wer

dende Büschel darbieten, und in der darauf winkelrechten Ebene zwei helle Büschel von ähnlicher Gestalt.

Die Umstände dieses Apparats sind in dem Bau des Auges von der Natur verwirklicht. Die Hornhaut, welche eine erste krumme Fläche ist, die Krystallinse, welche aus über einanderliegenden Linsen von verschiedener Dichtigkeit besteht, müssen nothwendig die eben beschriebenen Effecte erzeugen.

Die Analogie dieser Resultate mit dem Auftreten der Haidinger'schen Büschel ist einleuchtend; wir werden sie durch einige Resultate des Calculs vervollständigen. Ziehen wir nur die Wirkung der Hornhaut in Rechnung, und sehen ab von der Krystallinse, die zu denselben Effecten noch in grösserem Maafse wirken muss, so finden wir für die Intensitäten der gebrochenen, unter den Azimuten  $0^\circ$  und  $90^\circ$  polarisierten Strahlen die Zahlen 0,9758 und 9836 für eine Incidenz von  $20^\circ$  mit der Normale, und 0,9732, 0,9857 für die Incidenz  $25^\circ$ . Das Verhältnis des Unterschiedes zur halben Summe ist angenähert für den ersten Fall  $\frac{1}{20}$  und für den zweiten  $\frac{1}{5}$ . Es ist also wahrscheinlich, dass ein selbst der Krystallinse beraubtes Auge Büschel erblicken könnte.

Da die verschiedenen Strahlen des Spectrums verschiedene Brechverhältnisse besitzen, so sind die Intensitäten der gebrochenen Strahlen ungleich für die verschiedenen Farben, und die Büschel müssen eine eigene Farbe haben, die man berechnen kann. Diese Farbe wird in dem Newton'schen Farbenkreis durch den Winkel  $104^\circ 30'$  vorgestellt, und da das Gelb zwischen  $94^\circ$  und  $148^\circ$  liegt, so wird die Farbe der Büschel gelb seyn. In der auf der Polarisationsebene winkelrechten Ebene habe ich eine nicht vom Weiß abweichende Farbe gefunden, die aber wohl vermöge des Contrastes die complementare Farbe des Gelben annehmen könnte.

Obwohl diese Folgerungen nothwendig aus der Gestalt der Hornhaut und den Eigenschaften des polarisierten Lichts hervorgehen, so habe ich doch geglaubt sie durch directe Versuche bestätigen zu müssen.

Ich habe daher ein System von abwechselnd concaven und convexen Linsen gebildet, welches vom Lichte ohne Ablenkungen durchdrungen wird. Es zeigt sehr dunkle und vollkommen deutliche Büschel, wenn man es vor das Auge stellt und einen polarisirten Lichtstrahl hindurchlässt.

Bringt man ein dünnes Krystallblättchen vor den Apparatur, und neigt deren Axe um  $45^{\circ}$  gegen die Polarisationsebene, so sind die Büschel gefärbt mit den beiden complementaren Farben des Krystallblättchens, und ersetzt man es durch eine gegen die Axe winkelrechte Quarzplatte, so weichen die Büschel der verschiedenen einfachen Strahlen aus einander und breiten sich aus wie ihre Polarisationsebenen.

#### XV. Ueber die Diffusion der Wärme; von den HH. F. de la Provostaye und P. Desains.

(*Compt. rend., T. XXVI, p. 212.*)

Die Versuche des Hrn. Melloni haben gezeigt, dass die Körper, welche das Licht nicht spiegelnd reflectiren, einen bedeutenden Theil der auf sie gefallenen Wärme auf dem Wege der Diffusion zurücksenden; man scheint bisher aber nicht untersucht zu haben, auf welche Weise die diffuse Wärme sich rings um den Einfallspunkt vertheile<sup>1)</sup>). Auch hat man nicht verglichen, nach welchen Verhältnissen eine selbe Wärmefluth durch nicht polierte Substanzen von verschiedener Natur reflectirt werde. Bei dem Bemühen, diese Lücken auszufüllen, haben wir zuvörderst erkannt, dass, wenn ein Bündel wenig divergirender Strahlen auf eine diffundirende ebene Fläche fällt, die zurückgesandte Wärme im Maximo ist in der Richtung, in welcher die regelmässige Reflexion geschehen würde, wenn die angewandte Fläche ein vollkommener Spiegel wäre.

Nachdem das Daseyn dieses Maximums festgestellt wor-

1) Vergleiche Knoblauch, *Annalen*, Bd. 71, S. 3.

den, haben wir verglichen, nach welchen Verhältnissen bei verschiedenen diffundirenden Substanzen und bei verschiedenen Incidenzen die Wärme in Richtung des Maximums zurückgesandt werde. Die zu diesem Behufe unternommenen Versuche, die in allen Stücken den von uns zum Vergleiche der regelmässigen Reflexionsvermögen polirter Körper angestellten ähnlich waren, haben uns gezeigt, dass, bei einer selben Incidenz, diese Verhältnisse von einem Körper zum andern variiren können, ja sogar bei jedem Körper nach der Art seiner Zubereitung und Anwendung.

Unter denen, welche wir am unteren Ende der Scale untersucht haben, befindet sich der Kienrufs. Zinnober und besonders Bleiweiß, chromsaures Bleioxyd und pulverförmiges Silber, mit Wasser angewandt, senden bedeutend mehr Wärme zurück, und zwar von den drei letzten Substanzen die eine fast eben so viel wie die andere. Dann kommen dieselben Substanzen mit Gummi angewandt, und endlich die durch verschiedene Processe matt gemachten Metalle <sup>1)</sup>.

In einer früheren Abhandlung haben wir dargethan, dass bei einem polirten Metallspiegel das Verhältnis der reflectirten Wärme nicht variiert, so lange die Incidenz nicht  $70^{\circ}$  übersteigt. Aus unseren jetzigen Versuchen glauben wir schliessen zu können, dass es sich bei gewissen diffundirenden, ohne Gummi oder Firniß ausgestrichenen Substanzen, welche selbst bei streifender Incidenz kein Spiegungsvermögen besitzen, eben so verhält mit der in Richtung der regelmässigen Reflexion zurückgesandten Wärme. Bei den Platten, die so zubereitet sind, dass sie unter sehr

1) Was den Kienrufs, in hinlänglich dicker Schicht, betrifft, so glauben wir behaupten zu können, dass die *Gesammtheit*, welche er zurücksendet, nicht  $\frac{1}{10}$  der einfallenden Wärme übersteige. Vielleicht ist sie viel geringer. Denn obwohl unter den von uns gewählten Umständen die beobachteten Ablenkungen, während der 20 bis 30 Secunden der Dauer des Versuchs, niemals eine Abtheilung des Galvanometers übertrafen, so rührte doch ein Theil des Effects von der Erwärmung der Platte her. Diese Versuche beweisen auch, dass bei den wenig absorbirenden Körpern der Einfluss der Erwärmung während dieser Zeit vernachlässigt werden kann.

starken Incidenzen ein wahrnehmbares Spiegelungsvermögen erlangen, ohne indess bei schwachen Neigungen ein solches zu besitzen, wächst das Verhältnis des in Richtung des Maximums zurückgesandten einfallenden Strahls mit der Incidenz, wenigstens so lange diese nicht  $65^{\circ}$  übersteigt.

Wenn man zu studiren sucht, auf welche Weise die diffuse Wärme in jedem Fall rings um den Einfallspunkt vertheilt sey, so sieht man sich auffallend durch die Schwierigkeit behindert, ein hinlängliches starkes Bündel von genugsam parallelen Strahlen zu erhalten. Nichts desto weniger ist außer Zweifel:

1) Dass bei den polirten Metallen fast alle Wärme in Richtung der regelmässigen Reflexion zurückgesandt wird. In einem merklichen Abstand von dieser Richtung findet man kaum wahrnehmbare Spuren.

2) Dass, wenn die Wärme senkrecht auf eine sehr matte Fläche fällt, die durch Diffusion zurückgesandte Portion, wie zu erwarten stand, symmetrisch um den Einfallspunkt vertheilt ist, und abnimmt, so wie man sich von dieser Richtung entfernt.

3) Dass, wenn die Fluth schief auf eine derartige Fläche fällt, die Vertheilung der diffusen Wärme weder um die Normale, noch um die Richtung des Maximums symmetrisch ist. Wenn, in der Einfallsebene, die Axe der Säule sich von dieser letzteren Richtung entfernt, um sich dem einfallenden Strahl zu nähern, so variiert die Intensität des erzeugten Effects mit außerordentlicher Langsamkeit; schneller nimmt sie ab, wenn man sich der Fläche nähert. Und hienach begreift man ohne Mühe, dass wenn die Säule mit ihrem Kegel versehen, und sehr nahe der reflectirenden Fläche ist, das Maximum sich der Normale zu nähern scheinen muss. Dies hat die Beobachtung uns auch gezeigt.

4) Endlich erhält man intermediäre Resultate, wenn die angewandten Substanzen weder vollkommen matt, noch vollkommen polirt sind. — So verhalten sich Bleiweiss und chromsaures Blei, mit Gummi ausgestrichen, ferner mattes

**Gold und Silber.** Kreuzweis gefürchte Kupferspiegel müssen unter dem Gesichtspunkt der Diffusion diesen letzteren beigesellt werden.

Wir machten auch Versuche, um zu sehen, was außerhalb der Einfallsebene geschehen werde. In diesem Fall könnte man bei constant gelassener Richtung des einfallenden Bündels die Axe der Säule, rings um die Normale aus der Mitte des erleuchteten Theils der diffundirenden Fläche, Kegel von veränderlicher Oeffnung beschreiben lassen. In allen Fällen erhielt man das Maximum der Wirkung in der Reflexionsebene. Entfernte man sich aus dieser Lage, so nahmen die erhaltenen Ablenkungen ab, aber desto weniger rasch, je kleiner der Winkel des beschriebenen Kegels und je matter die reflectirende Fläche war.

Bei allen den erwähnten Versuchen war die angewandte Wärmequelle eine leuchtende. Einige andere, bei denen die Wärmefluth von einem mit heißem Wasser gefüllten Würfel ausging, bestätigten, übereinstimmend mit den Meinungen des Hrn. Melloni, daß eine solche Wärme viel weniger geschickt ist zur Reflexion an einer mit Bleiweiß bestrichenen Fläche als diejenige, welche von einer Quelle von hoher Temperatur ausgeht.

## XVI. *Ueber das Gleichgewicht der homogenen starren Körper; von Hrn. W. Wertheim.*

(*Compt. rend., T. XXVI, p. 206.*)

Die allgemeinen Gleichungen des Gleichgewichts und der Bewegung, wie sie von Navier, Poisson, Cauchy, Lamé und Clapeyron aufgestellt worden sind, stützen sich auf gewisse fundamentale Hypothesen in Betreff der Beziehung zwischen den Verschiebungen der Moleküle und den entwickelten Kräften. Alle daraus hervorgehenden Formeln bedürfen daher einer Controle durch die Erfahrung. Die eine derselben, das von Poisson gegebene Gesetz

der Volumveränderungen, schien zwar durch den Versuch des Hrn. Cagniard de Latour bestätigt zu seyn; allein das angewandte Verfahren scheint nicht empfindlich genug zu seyn, um genaue Messungen zu geben.

In der letzten Zeit hat Hr. Renault, mit Anwendung der Formeln des Hrn. Lamé auf seine Versuche, die Elastizitätscoefficienten mehrerer Piézometer bestimmt. Alle diese Coefficienten fanden sich gröfser als die von mir bei denselben Substanzen durch Verlängerung gefundenen. Nach Feststellung dieses Widerspruchs schlägt Hr. Renault zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Verlängerungen und Volumsveränderungen eine genaue Methode vor.

Diese Methode besteht in der Anwendung hohler Cylinder, versehen mit einer capillären Röhre und gefüllt mit Flüssigkeit. Man misst direct die Verlängerungen des Cylinders, während man die Räumlichkeitsveränderungen durch die Veränderungen des Niveaus in dem Haarröhrchen bestimmt. Den Grad der Empfindlichkeit dieser letzteren Messung kann man beliebig steigern, indem man das Verhältnis zwischen den inneren Querschnitten des Cylinders und des Haarröhrchens gehörig abändert.

Meine Versuche sind zunächst angestellt mit Stäben von Kautschuck von solchem Querschnitt, dass man ihre Seite direct mit dem Dicken-Zirkel messen konnte, während sie einem gewissen Zug unterworfen waren. Darauf habe ich die Methode des Hrn. Renault angewandt, bei einer grossen Zahl von Versuchen mit Cylindern von Messing und Krystallglas. Die Verlängerungen und die Niveauveränderungen wurden mit zwei Kathetometern gemessen, die ersten in Tausendsteln, die zweiten in Hunderteln des Millimeters.

Nach dem Poisson'schen Gesetz muss die Volumsveränderung für die Volumseinheit gleich seyn der Hälfte der Längenveränderung für die Längeneinheit <sup>1)</sup>.

Alle meine Versuche zeigen, dass dies Gesetz nicht richtig ist, und dass die Volumszunahmen gleich sind, nicht der Hälfte, sondern dem Drittel der Verlängerung.

1) Annalen, Bd. 12, S. 516.

Das so abgeänderte Gesetz stimmt wohl mit der Erfahrung. Die noch vorhandenen Unterschiede sind sehr gering; und da das Kautschuck, wie das Krystallglas und das Messing das nämliche Resultat lieferten, so können wir für jetzt das Gesetz als strenge richtig ansehen, und untersuchen, welche Abänderungen man an der Theorie anbringen müsse, um sie mit der Erfahrung in Uebereinstimmung zu setzen.

Die Fundamental-Hypothese des Hrn. Cauchy ist ausgedrückt durch die Formel  $\omega = k\varepsilon + Kv$ , worin  $\omega$  den Haupt-Druck oder -Zug,  $\varepsilon$  die lineare Verkürzung oder Verlängerung, gemessen im Sinne der Kraft,  $v$  die Volumsveränderung, und  $k$  und  $K$  die Coëfficienten der linearen oder cubischen Zusammendrückbarkeit oder Ausdehnbarkeit als die Constanten bei homogenen Körpern.

Bei einem im Sinne der Länge gezogenen Prisma oder Cylinder hat man:

$$v = \frac{k}{k+2K}\varepsilon.$$

Damit diese Formel mit dem Poisson'schen Gesetz übereinstimme, muss man setzen  $k=2K$ . Allein nach dem Resultat unserer Versuche hat man  $k=K$  und substituirte man dies in die allgemeinen Gleichungen des Gleichgewichts und der Bewegung, so erhält man andere Gleichungen, die man nun auf mehre besondere Fälle anwenden kann. So erhält man Formeln für einen elastischen Faden, für eine volle oder hohle Kugel, für eine volle oder hohle Röhre, für einen Cylinder mit ebenen oder halbkugelförmigen Grundflächen. Diese letzteren Formeln, angewandt auf Herrn Regnault's Versuche über die cubische Zusammendrückbarkeit starrer Hüllen hat mir ein neues Mittel der Bestätigung geliefert, wovon hier die Resultate:

H ü l l e.	Cubische Zusammendrückbarkeit für 1 Atmosph. auf 1 Quadratcentm.	Elasticitätscoefficient pro Quadrat- millimet., in Kilogramm., nach		
		den alten Formeln.	den neuen Formeln.	der Ver- längerung.
Kupferne Kugel	0,0000013377	11550	10266	10519 <sup>1)</sup>
Messingene Kugel	0,0000014788	10447	9287	9277 <sup>2)</sup>
Gläserner Cylinder mit hemisph. Grund- flächen	0,0000022897	6748	5998	6040 <sup>3)</sup>

Unsere Rechnungen erklären gleichfalls den scheinbar widersprechenden Versuch, welchen Hr. Oersted mit Anwendung eines bleiernen Piëzometers angestellt hat <sup>4)</sup>.

Unsere Gleichung  $k = K$  gibt, wenn die Bezeichnungen des Hrn. Cauchy beibehalten werden,  $R = -3G$ , eine Gleichung, welcher man genügt, wenn man setzt  $f(r) = r^{-14}$ . Folgendes sind einige der in unseren Formeln enthaltenen Gesetze:

1) Die cubische Zusammendrückbarkeit ist gleich der linearen.

2) Der lineare Elasticitätscoefficient ist gleich drei Vier-  
teln des Verhältnisses zwischen den Hauptzug- oder -Druck  
und der bewirkten Verlängerung oder Verkürzung.

3) Wenn ein Cylinder oder Prisma im Sinne der Länge gezogen wird, so ist die Volumszunahme auf die Volumseinheit gleich dem Drittel der Verlängerung auf die Längeneinheit.

4) Wird ein Prisma oder Cylinder zusammengedrückt  
a) auf seinen beiden Grundflächen, während der Rest der Oberfläche frei bleibt, b) auf einer seiner Grundflächen,  
während das Uebrige von einer unausdehnsamen Büchse

1) Angelassenes Kupfer. — *Ann. de chim. et de phys.*, Ser. III, T. XII, p. 421. (Ann. Egzbd. II, S. 36.)

2) Berliner Messing. — *Ann. de chim. et de phys.*, Ser. III, T. XII, p. 598. (Ann. Egzbd. II, S. 89.)

3) Feines Natronglas. — Chevandier und Wertheim, *Ann. de chim. et de phys.*, Ser. III, T. XIX, p. 137. (Ann. Egzbd. II, S. 115.)

4) *Ann. de chim. et de phys.*, Ser. II, T. XXXVIII, p. 327.

eingeschlossen ist, *c)* gleichmäsig auf seiner ganzen Oberfläche, so verhalten sich die Kräfte, welche man in diesen drei Fällen anwenden muss, um im Sinn der Axe eine gleiche Verkürzung hervorzubringen, wie  $1 : \frac{3}{4} : 3$ , und, bei gleicher Kraft, die Verkürzungen wie 3, 2, 1.

5) Die Schallgeschwindigkeit in einer Kugel oder einer unbegränzten Masse verhält sich zu der in einem Faden von derselben Substanz wie  $\sqrt{\frac{3}{4}} : 1$ .

6) Man genügt zugleich der Rechnung und den Versuchen, wenn man annimmt, die *Molecularkraft nehme ab im umgekehrten Verhältnis der vierzehnten Potenz der Entfernung*.

Alle diese Entwicklungen geschahen in der Voraussetzung, dass die Gleichung  $k = K$  strenge für alle starren Körper gelte. Allein abgesehen von den Wirkungen der Härtung und der unvollkommenen Homogenität der Körper, mit denen wir operiren konnten, wäre es möglich, dass diese Gleichung geringe Abänderungen nach der Natur der Substanz erfuhr.

Es bedarf neuer Untersuchungen, um zu ermitteln, ob dergleichen Unterschiede vorhanden seyen, wie sie mit der Temperatur variiren, und ob sie nicht den Widerspruch erklären, den man zwischen der aus Schwingungen und der aus Verlängerungen hergeleiteten Schallgeschwindigkeit antrifft.

## XVII. Ueber den Gebrauch der Gutta Percha als Elektricitäts-Isolator; von Michael Faraday.

(Ein Brief an Hrn. Phillips im *Phil. Magazine, Ser. III.*,

*Vol. XXXII, p. 165.*)

Kürzlich habe ich gefunden, dass die Gutta Percha sehr nützlich ist zu elektrischen Versuchen; deshalb, und damit auch Andere aus deren Eigenschaften Vortheil ziehen mögen, übersende ich Ihnen diese Notiz zum Einrücken in das

*Philosophical Magazine.* Der Gebrauch der Gutta Percha beruht auf dem hohen Isolationsvermögen, welches sie unter den gewöhnlichen Umständen besitzt und bei atmosphärischen Zuständen bewahrt, welche die Oberfläche des Glases zu einem guten Leiter machen. So wie sie aus der Hand des Fabrikanten kommt, ist sie zwar nicht immer gleich gut; allein es hält nicht schwer sie in den besten Zustand zu versetzen. Ich will zunächst die Eigenschaften einer guten Gutta Percha beschreiben, und dann die Abweichungen angeben. Ein gutes Stück isolirt eben so vollkommen wie ein gleiches Stück Schellack, es mag die Form einer Tafel, eines Stabes oder eines Fadens besitzen; allein da es zäh und biegsam in der Kälte und weich in der Wärme ist, so thut es in vielen Fällen bessere Dienste als das spröde Schellack. So liefert es bei Vertheilungsversuchen sehr gute, dem Brechen nicht ausgesetzte Handhaben zu den Elektricitätsträgern (*carriers of electricity*). In der Form von Streifen und Schnüren bildet sie ein vortrefflich isolirendes Aufhängemittel, und als Platten liefert sie die zweckmässigsten isolirenden Unterlagen. Für die Stiele der Goldblatt-Elektrometer bildet sie vortrefflich isolirende Stöpsel, wenn sie in Röhren eingeschlossen werden; grössere Stöpsel geben gut isolirende Fütterungen für temporäre elektrische Vorrichtungen. Cylinder aus derselben von einem halben Zoll und mehr im Durchmesser besitzen grosse Steifheit, und bilden vortrefflich isolirende Stützen.

Wegen seiner guten Isolation ist sie ferner eine vortreffliche Substanz zur Erregung negativer Elektricität. Es ist kaum möglich eine bei den Schuhmachern käufliche Sohle aus dem Papier oder in die Hand zu nehmen, ohne einen solchen Grad von Elektricität zu entwickeln, dass damit die Blätter eines Elektrometers um ein oder mehr Zoll divergirend gemacht werden können. Das leiseste Streichen mit der Hand, dem Gesichte, der Kleidung oder irgend einer andern Substanz versetzt sie in den elektrischen Zustand, wenn sie noch nicht darin war. Einige Gutta Percha wird in sehr dünnen Tafeln verkauft, die wie geölte

Seide ausssehen; wenn ein Streifen von dieser zwischen den Fingern hindurchgezogen wird, ist sie so elektrisch, daß sie an der Hand haftet und Papierstücke anzieht. Hienach sollte man meinen, eine dickere Tafel der Substanz würde eine Elektrisirmschine zur Erzeugung negativer Elektricität abgeben.

Was ferner die vertheilende Wirkung betrifft, so liefert eine Tafel der Substanz einen vortrefflichen Elektrophor oder dient, wenn man sie belegt, als Leidner Flasche.

Wie gesagt ist jede Gutta Percha nicht ein gleich gutter Isolator. Diejenige, welche es nicht ist (und sie macht etwa die Hälfte von der aus, die, in Läden gekauft, durch meine Hände gegangen ist) entlud entweder ein Elektrometer so, wie es ein Stück Papier oder Holz gethan haben würde, oder brachte es bei Berührung sehr zum Zusammenfallen, dem jedoch bei ihrer Entfernung eine volle Divergenz der Blätter folgte. Die letztere Wirkung entspringt, wie ich gefunden, aus einer leitenden Portion innerhalb der Masse, welche äußerlich mit einer nicht leitenden Schicht bekleidet ist. Wenn ein gut isolirendes Stück durchschnitten wird, so hat die Schnittfläche einen Harzglanz und eine compacte Beschaffenheit, während sie bei einem leitenden Stück nicht denselben Grad von Glanz besitzt, sich weniger durchscheinend erweist, und mehr das Ansehen einer erstarrten trüben Lösung besitzt. Wie ich glaube werden zur Zubereitung der käuflichen Gutta Percha sowohl feuchte Dampf- als Wasserbäder gebraucht, und der Unterschied der Sorten möchte abhängen von der Art, wie diese, und das spätere Auswalzen zwischen heißen Cylindern angewandt werden. Wenn man indefs ein leitendes Stück in einem Strome heißer Luft oder in einem Glase über einer niedrigen Gasflamme erwärmt, ausstreckt, faltet und einige Zeit zwischen den Fingern knetet, wie wenn man darin befindliche Feuchtigkeit ausdrücken wollte, so wird es ein eben so guter Isolator als das beste.

Ich habe ein gutes Stück eine Stunde lang in Wasser eingeweicht, darauf herausgenommen, abgewischt und einige

Minuten der Luft ausgesetzt; es isolirte nun so gut wie je. Ein anderes Stück ward vier Tage eingeweicht, dann abgewischt und getrocknet; anfangs zeigte es nur ein schwaches Isolationsvermögen; allein nachdem es zwölf Stunden unter gewöhnlichen Umständen an der Luft gelegen, war es so gut wie je. Ich habe nicht gefunden, dass ein nicht isolirendes Stück durch achttägiges Liegen in einem Trocken-Schrank (*a warm air cupboard*) sehr verbessert ward; eine äußere Schicht ward nicht-leitend; allein wenn frische Schnittflächen mit dem Elektrometer und Finger in Berührung gesetzt wurden, zeigte sich das Innere noch leitend.

Als Gutta Percha, sowohl von gutem als von schlechtem Isolationsvermögen, einer allmälig bis  $350^{\circ}$  oder  $380^{\circ}$  F. gesteigerten Temperatur ausgesetzt wurde, gab es einen bedeutenden Anteil Wasser aus. Nach dem Erkalten hatte die rückständige Masse im Allgemeinen die Eigenschaften der Gutta Percha und isolirte gut. Die ursprüngliche Substanz ist wahrscheinlich ein Gemenge aus mehren Stoffen; ob darin das Wasser als Hydrat vorhanden, oder ob es aus einer tieferen Veränderung eines oder des anderen Bestandtheils gebildet worden sey, vermag ich nicht zu sagen.

**Zusatz.** Da sonst noch nicht in diesen Annalen von der Gutta Percha die Rede war, so dürfte es nicht überflüssig seyn, aus einer in *Silliman's Journ.* (Sept. 1847) enthaltenen, aus dem *Lond. Bot. Journ.*, Jan. 1847, genommenen Notiz das Folgende hier mitzutheilen.

Wie es scheint ist der Dr. Montgomerie der Erste, welcher die Gutta Percha zur Kenntnis des Publicums brachte <sup>1)</sup>. In dem *Magazine of Science and Arts*, 1845, schreibt er: »Ich kann auf die eigentliche Entdeckung der

1) Dem *Mechan Magaz.* (Mai 1847) zufolge soll Hr. J. d'Almerida i. J. 1843 die Gutta Percha von Singapore nach England gebracht haben. — Wie stimmt dies aber mit der weiterhin folgenden Angabe, dass die Substanz schon 1842 von Singapore in grossen Massen ausgeführt worden sey.

Gutta Percha keinen Anspruch machen, denn obwohl sie den Europäern ganz unbekannt war, besaßen doch einige Bewohner gewisser Theile der Malayischen Wälder Kenntniss von ihr, obwohl andere in den benachbarten Dörfern niemals von ihr gehört hatten. Der Gebrauch der Substanz war sehr eingeschränkt, denn ich konnte nur erfahren, dass sie zuweilen statt des Holzes oder Büffelhorns zu Handgriffen für die *Parangs* (*Wood-choppers*) angewandt wurde. Schon 1822, als ich Hülfs-Chirurg zu Singapore war, hörte ich neben Kautschuck von Gutta Percha sprechen, von welcher mir einige sehr schöne Proben gebracht wurden. Dann fährt er fort: es giebt drei Arten dieser Substanz, *Gutta Girek*, *Gutta Tuban* und *Gutta Percha*. Das *ch* in dem letzteren Wort wird von den Malayen, wie in dem englischen Worte *perch* (also wie *tsch* im Deutschen) ausgesprochen. Der Name ist rein malayisch; *gutta* sagt so viel wie Gummi oder concreter Pflanzensaft, und *Percha* ist der Baum, von welchem es genommen wird. Der Baum muss wohl in Sumatra vorkommen, und von daher seinen Namen haben, denn Sumatra heißt bei den Malayen *Pulo Percha*; indes, obschon die Strafse von Malacca nur einen Grad nördlich von Singapore liegt, konnte ich nicht finden, dass die Substanz dort oder in Sumatra bekannt sey.

Von den Malayen lernte Dr. M. an der Percha die Eigenschaft kennen, wegen welcher sie seit kurzer Zeit in Europa so geschätzt wird, nämlich die: in siedendem Wasser weich und knetbar zu werden, und beim Erkalten wieder die ursprüngliche Festigkeit anzunehmen. Auch erfuhr er von ihnen, dass die Percha ein sehr grosser Baum sey, der im Stamm einen Durchmesser von drei bis vier Fuß erreiche, dessen Holz aber keinen Werth als Baumaterial habe. (Hr. Th. Lobb in Singapore, welcher auf seinen botanischen Excursionen den Baum entdeckte und denselben zu den Sapotaceen rechnet, sandte Proben des Holzes ein, nach welchen dasselbe eine eigenthümlich weiche, faserige, schwammige Beschaffenheit hat, eine gelbe Farbe besitzt und mit zahlreichen Längsgefäßen durchzogen ist, die den Saft ent-

halten und wie Ebenholz schwarze Linien bilden). Die Früchte enthalten ein festes, essbares Oel, welches den Ein-geborenen zur Nahrung dient. Der Baum findet sich nicht nur in vielen Theilen der Insel *Singapore*, sondern auch in den Wäldern von *Johore*, an der Spitze der Halbinsel von *Malacca*. Ferner soll er wachsen zu *Coti*, an der Süd-ostküste von *Borneo*, nach Hrn. *Brooke* auch zu *Sarawak*, wo das Volk ihn *Niato* nennt, aber mit den Eigen-schaften des Saftes unbekannt ist. Hr. B. glaubt, daß er überall auf *Borneo* und auf den vielen tausend Inseln südwärts der Straße von *Singapore* vorkomme. Das beweise der Umstand, daß seit dem Jahre 1842, wo die *Gutta Percha* zuerst bekannt geworden, viele hundert Tonnen *Gutta Percha* von *Singapore* ausgeführt seyen. Es ist jedoch zu fürchten, daß diese Ausbeute im Kürzem abnehmen und der Preis der Substanz steigen werde, denn die Einwohner gewinnen sie auf eine schonungslose Weise, fällen oft prächtige Bäume von vielleicht 50- oder 100 jährigem Alter um 20 bis 30 Pfund Gummi zu erlangen, was die größte Menge ist, die je ein Baum liefern kann.

Nach *Soubeiran*<sup>1)</sup> besitzt die *Gutta Percha* das spec. Gew. 0,9791 (nur wenig höher als das des Kautschucks 0,9355), und, sobald sie durch successives Auskochen mit Wasser, Aether und Alkohol von einem geringen Gehalt an vegetabilischer Säure und zweien Harzen befreit worden ist, auch beinahe dieselbe Elementarzusammensetzung wie das Kautschuck. S. fand nämlich 87,8 Kohlenstoff und 12,2 Wasserstoff, während das Kautschuck nach *Faraday* aus 87,2 Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff besteht<sup>2)</sup>.

Das beste Lösemittel der *Gutta Percha* ist Terpenthinöl, mit welchem sie eine klare und farblose Lösung giebt. Aus dieser läßt sich entweder durch Fällung mit Weingeist oder durch Abdampfen die *Gutta Percha* in unveränderter Be-schaffenheit wieder erhalten.

1) *Journ. de Pharm. et de chim.*, Jan. 1847.

2) Hr. *Douglas MacLagan* fand für die *Gutta Percha* die Zusam-men-setzung 86,36 C und 12,15 H (wobei ein Verlust von 1,46), *Edinb. N. Journ. of Science*, Vol. *XXXIX*, p. 238.

**XVIII. Cylindrische Schneemassen auf den  
Orkney-Inseln.**

Nach Hrn. Ch. Clouston, zu Sandwick Manse bei Stromness, trug sich in dessen Kirchspiel, wie es scheint am 10. Febr. 1847, das folgende merkwürdige Ereigniss zu. In der Nacht war viel Schnee gefallen, welcher den Boden einige Zoll hoch bedeckte, und auf diesem Teppiche lagen tausende von grossen Schneemassen, die einen seltsamen Contrast zu der ebenen Unterlage bildeten. Hier und da lag eine einzelne Masse, aber meistens fanden sie sich vereint auf Flecken von einem Morgen (*acre*) bis zu Hunderden in Gröfse, und diese Gruppen waren getrennt durch Räume von einer halben (engl.) Meile, wo nicht eine einzige vorhanden war. Von Weitem sahen die Felder aus, wie wenn sie mit beschneiten Düngerhaufen überfahren waren, aber näher betrachtet erwiesen sich die Massen alle cylindrisch, als hohle geriefelte Walzen, gewissermaßen durch ihre Leichtigkeit und Weisse den Schwandaun-Mussen der Damen ähnlich, aber meistens viel gröfser. Die gröfste, welche gemessen wurde, hielt  $3\frac{1}{2}$  Fufs in Länge und  $7$  Fufs im Umfang. Eine von  $3$  Fufs Länge und  $6\frac{1}{2}$  Fufs Umfang wog  $64$  Pfund. Sie waren in der Mitte nicht ganz hohl, alle aber hatten an einem Ende eine konische Höhlung, und viele eine Oeffnung, durch welche man hindurchsehen konnte. Wenn man den Kopf hineinsteckte, so ließ sich bei hellem Sonnenschein eine concentrische Structur der Cylinder erkennen. Ihr Vorkommen war auf eine Fläche von etwa  $5$  (engl.) Meilen in Länge und einer in Breite, oder auf etwa  $400$  Morgen (*acres*) beschränkt. Auf einem Morgen zählte Hr. C. 133 Massen, und nach einem Ueberschlag setzt er die Gesamtheit derselben auf  $40000$ . Hinsichtlich der Bildung dieser sonderbaren Massen, hegt Hr. C. die Ansicht, dass sie dem Winde ihre Entstehung verdankten, wie dies besonders aus der Lage derselben an der Leeseite der Hügel, etwas entfernt von deren Gipfeln, hervorzugehen schien. (*Phil. Mag.*, Vol. XXXI, p. 301. — Hr. Shepard bemerkt in *Silliman's Journ.* (Sept. 1847), dass eine ähnliche Erscheinung bereits im Januar 1808 in Morris-County, Staat New-York, beobachtet worden sey).